N° D'ORDRE : 99.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. BAUDET
Ingénieur chimiste E. N. S. C. B.
Docteur en physico-chimie structurale.

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE MAGNÉTIQUE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA LIAISON CHIMIQUE.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le 9 février 1961 devant la Commission d'examen.

MM. G. BRUS, Doyen. — *Président.*

A. PACAULT, Professeur.
J. GUY, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris.
J. HOARAU, Professeur.
J. TILLIEU, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
— *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1961

N° D'ORDRE : 99.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. BAUDET

Ingénieur chimiste E. N. S. C. B.
Docteur en physico-chimie structurale.

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE MAGNÉTIQUE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA LIAISON CHIMIQUE.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le 9 février 1961 devant la Commission d'examen.

MM. G. BRUS, Doyen. — *Président.*

A. PACAULT, Professeur.
J. GUY, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris.
J. HOARAU, Professeur.
J. TILLIEU, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
— *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Doyen ..... BRUS.
Doyens honoraires ..... CHAINE, MERCIER.

Professeurs honoraires.

DAURE ..... Recteur de l'Académie de Caen.
CHAINE
KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne.
QUELET ..... Professeur à la Sorbonne.
PISOT ..... Professeur à la Sorbonne.
Mlle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne.

Professeurs.

MERCIER ..... Radioélectricité.
DANGEARD ..... Botanique.
GENEVOIS ..... Chimie biol. et Physiol. vég.
MILLOUX ..... Calcul infinitésimal.
CAU ..... Physique expérimentale.
BRUS ..... Chimie.
AVEL ..... Zoologie et Physiol. animale.
ROUSSET ..... Physique générale.
ROGER ..... Mécanique rationnelle.
WEILL ..... Anatomie comparée et Embryo.
DUFRESNOY ..... Mathématiques générales.
LAFON ..... Physiologie générale.
BOUNHIOL ..... Biologie animale.
SERVANT ..... Physique.
CALAS ..... Chimie organique.
GAY ..... Minéralogie.
LAMARE ..... Géologie.
PACAULT ..... Chimie Physique.
SCHOELLER ..... Géologie.
DAVID ..... Biologie végétale.
COLMEZ ..... Méthode Math. de la Physique.
CAMBAR ..... Biologie animale.
VIGNEAUX ..... Géologie.
PANOUSE ..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et Chimie Agricole.
RISS ..... Mathématiques (détaché à l'Institut Français du Maroc)
GUIZONNIER ..... Physique.
HAGET ..... Zoologie expérimentale.
SEMIROT ..... Astronomie.
CHASTEL ..... Physique nucléaire.
HAGENMULLER ..... Chimie minérale.
ALLARD ..... Chimie.
PATY ..... Chimie.
SECHET ..... Botanique.
BORDES ..... Anthropologie et Préhistoire.
CREAC'H ..... Biologie animale.
HOARAU ..... Chimie Physique.
LAFARGUE ..... Physique (Collège Scientifique Universitaire de Pau).
DOLBEAULT ..... Mathématiques.
LALANDE ..... Chimie appliquée.
ENNOUCHI ..... Géologie (détaché de la Faculté des Sciences du Maroc).
Mme GAYRAL ..... Botanique (détachée à la Faculté des des Sciences du Maroc).
MAURET ..... Chimie organique (Collège Scientifique Universitaire de Pau).
EYMÉ ..... Botanique.

Maître de conférences honoraires ..... DE PUYMALY

Maîtres de conférences.

LOUDETTE ..... Physique M.P.C.
SOURISSEAU ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
MARCHAND ..... Chimie.
RUAMPS ..... Physique électronique.
Mme TISON ..... Calcul des probabilités.
GOURDIN ..... Physique théorique.
FRAINNET ..... Chimie.
VALENTIN ..... Physique.
BLONDEL ..... Mathématiques M.P.C.
CLASTRE ..... Cristallographie physique.
LEMANCEAU ..... Chimie.
PEREZ Y JORBA ..... Physique.
Mme BLANCHETON ..... Mathématiques (C.S.U. de Pau).
MEYER ..... Physique théorique.
GOTTIS ..... Géologie approfondie.
JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
CASADEVALL ..... Chimie (C.S.U. de Pau).
PISTOULET ..... Physique (C.S.U. de Pau).
DESCHAMPS ..... Chimie (détaché à la Faculté de Sciences de Rabat).
Mlle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté de Sciences de Rabat).
LUBET ..... Zoologie (détaché à l'Institut des Hautes Études de Tunis).
BAGANAS ..... Mathématiques.
Mlle LAFFITTE ..... Physique M.P.G.
LEFORT ..... Radiochimie.
LOCHET ..... Physique.
ROCH ..... Physique.
VALADE ..... Chimie.
VINDT ..... Botanique.

Secrétaire Principal ..... ARTIGUELONG.

A Monsieur le Professeur PACAULT,

en hommage respectueux et reconnaissant.

A Monsieur le Professeur GUY,

en témoignage de profonde gratitude.

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux sous la direction de M. le Professeur PACAULT et au laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris sous la direction de M. le Professeur GUY.

Nous sommes heureux de leur exprimer notre respectueux attachement et de leur manifester notre plus vive reconnaissance pour les encouragements et les conseils dont ils n'ont cessé de nous faire bénéficier.

Nous désirons exprimer notre respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur PASCAL pour avoir accepter le parrainage de ce travail auprès du C.N.R.S.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Doyen BRUS d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements à Messieurs TILLIEU, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, et HOARAU, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour leur précieuse collaboration.

Nous remercions vivement le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle rendit possible ce travail.

Je tiens à remercier mes camarades pour leur amicale attention envers nos problèmes, ainsi que les collaborateurs techniques pour leur aide dévouée.

SOMMAIRE

Introduction

I. — Méthodes de calcul des susceptibilités diamagnétiques.

Définition ..... I. 9
Historique ..... I. 10
Développement analytique des méthodes quantiques de calcul ..... I. 10
a) Méthode des perturbations. Formule de Van Vleck ..... I. 11
b) Méthode de Guy et Tillieu ..... I. 12
Bibliographie ..... I. 15

II. — Étude magnétique de la liaison chimique localisée.

A. Systématique théorique ..... II. 228
B. Systématiques expérimentales ..... II. 231
C. Comparaison entre les systématiques théoriques et expérimentales ..... II. 235
D. Anisotropie magnétique des liaisons localisées ..... II. 242
Bibliographie ..... II. 244

III. — Sur les approximations utilisées dans le calcul des susceptibilités diamagnétiques moléculaires.

A. Principe de la méthode utilisée ..... III. 1
B. Équation déterminant $\Phi_u(\varphi_u)$ ..... III. 1
C. Approximation utilisée pour les orbitales à deux centres ..... III. 2
D. Applications numériques effectives dans le cas de la molécule d'hydrogène et de la liaison $\sigma C - C$ .... III. 3
E. Conclusion ..... III. 4
F. Appendice ..... III. 5
Bibliographie ..... III. 6

IV. — Calcul des susceptibilités magnétiques principales de la molécule de benzène.

A. Susceptibilité des électrons s et σ ..... IV. 600
B. Susceptibilité des électrons π ..... IV. 601
C. Susceptibilités principales, moyenne et anisotropie ..... IV. 603
D. Recherches d'une meilleure approximation pour les susceptibilités liées à l'orbitale π totalement symétrique ..... IV. 603
E. Conclusions ..... IV. 607
Bibliographie ..... IV. 608

V. — Le faible paramagnétisme indépendant de la température.

A. Importance du terme correctif par rapport au terme de Langevin ..... V. 845
V. Étude bibliographique du faible paramagnétisme indépendant de la température ..... V. 847
C. Description d'un nouvel appareil de mesure des variations de susceptibilités magnétiques ..... V. 851
D. Résultats expérimentaux ..... V. 853
Bibliographie ..... V. 855

Conclusion.

INTRODUCTION

La liaison chimique assure la cohésion entre les divers atomes formant une molécule. Elle est constituée par la mise en commun d'un certain nombre d'électrons entre un nombre quelconque d'atomes. L'ensemble des électrons assurant une liaison est appelée orbitale. L'expression analytique $\psi_0^{(0)}$ décrivant la liaison est appelée fonction propre ou fonction orbitale. L'expression $\psi_0^{(0)*}\psi_0^{(0)}$ représente la densité électronique en un point quelconque de l'espace.

On distingue :

1° Les liaisons dirigées et localisées qui unissent deux atomes d'une même molécule et à laquelle participent des électrons σ et parfois des électrons π.

2° Les liaisons délocalisées observées dans les composés aromatiques ou polyéniques dans lesquels l'infrastructure est assurée par des liaisons σ auxquelles se surajoute une ditribution particulière d'électrons P_z qui intéresse plusieurs atomes de la même molécule.

3° Les liaisons totalement délocalisées que l'on rencontre dans les métaux par exemple et où la délocalisation des électrons est telle que chaque électron est mis en commun par l'ensemble des atomes du cristal.

La liaison chimique a des propriétés magnétiques qui firent l'objet d'un grand nombre de travaux tant expérimentaux que théoriques.

Pascal (II, [3]) montra le premier d'une façon extensive que l'additivité des propriétés magnétiques des atomes en combinaison ne conduit à la susceptibilité moléculaire que si les accidents de structure sont pris magnétiquement en considération. De nombreux travaux ultérieurs dont on trouvera la bibliographie dans la deuxième partie vinrent confirmer ce point de vue.

Plus tard, Pacault (II, [17]), puis Hoarau (I, [42]) étudièrent l'effet magnétique spécifique de la délocalisation électronique. Ce dernier montra que la loi de Curie suivant laquelle le diamagnétisme est indépendant de la température reste encore vraie dans les molécules polycondensées ou bien que la délocalisation électronique devienne notable, les niveaux d'énergie électroniques restent discrets.

Ce n'est que pour des systèmes polyélectroniques beaucoup plus importants tels qu'on les rencontre dans les carbones prégraphitiques que le diamagnétisme devient fonction de la température comme le montrèrent Pacault et Marchand (I, [42]).

La théorie de ces phénomènes diamagnétiques et paramagnétiques fut faite pour la première fois en 1904 par Langevin (I, [1]) et ce n'est qu'après l'avènement de la mécanique quantique, vers 1925 que cette question fit l'objet d'un certain nombre de mémoires dont nous ne citerons que les principaux.

En 1927, Van Vleck (I, [2]) interprète le paramagnétisme, mais la formule à laquelle le conduit la méthode des perturbations est pratiquement inapplicable au calcul de la susceptibilité diamagnétique de molécules plus complexes que l'hydrogène.

En 1935, Gans et Mrowka (I, [32]), puis Guy et Tillieu (I, [3]) en 1954, utilisant la méthode des variations calculent le magnétisme de quelques liaisons chimiques σ et π localisées.

En 1937, London (I, [4]) développe une théorie quantitative satisfaisante expliquant l'importante exaltation du diamagnétisme perpendiculairement au plan des molécules aromatiques polycycliques.

En 1941, Mayot, Berthier et Pullmann (III, [40]) d'une part et Mac Weeny (I, [44]) d'autre part, appliquent la méthode de London au calcul de l'anisotropie de ces molécules.

En 1930, Landau et Stoner révèlent l'existence du diamagnétisme important du gaz d'électrons libres et Pauli (V, [10]) interprète très bien le paramagnétisme faible des composés métalliques à électrons totalement délocalisés.

Actuellement J. Hoarau (I, [45]) et N. Mac Lure (I, [46]) tentent d'établir un lien entre la méthode de London et celle de Landau-Stoner. Ils appliquent la méthode de London au calcul de la susceptibilité magnétique de systèmes graphitiques de plus en plus larges et tentent de retrouver les résultats expérimentaux obtenus sur des carbones prégraphitiques et graphitiques. Les susceptibilités magnétiques de ces composés sont interprétées par A. Pacault (I, [43]), A. Marchand (I, [47]) et S. Mrozowki (I, [48]) en attribuant une masse effective à chaque électron pour tenir compte du potentiel de réseau auquel il est lié.

Ce travail, qui comprend cinq parties, complète

les connaissances magnétiques sur la liaison localisée et établit un lien entre les systèmes à liaisons localisées et les systèmes à liaisons délocalisées traités expérimentalement par PACAULT et HOARAU et théoriquement par LONDON.

La première partie est une comparaison des différentes méthodes de calcul du magnétisme de la liaison localisée. Après avoir rappelé les définitions des moments magnétiques en présence et en l'absence du champ magnétique, puis introduit l'hamiltonien classique et quantique nous avons exposé les deux méthodes (perturbation et variation) permettant la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER en présence du champ magnétique en insistant sur le point de divergence des deux méthodes c'est-à-dire sur l'hypothèse qui conduit à la forme de la fonction propre perturbée. Un tableau réunit les diverses applications relatives à des molécules simples et montre l'avantage de la méthode de variation proposée par GUY et TILLIEU.

La deuxième partie est l'étude théorique et expérimentale de la liaison localisée. L'étude théorique est l'application de la méthode de GUY et TILLIEU au calcul des susceptibilités des diverses fonctions chimiques rencontrées en chimie organique. C'est en somme l'établissement d'une systématique magnétochimique théorique dont les fondements avaient été posés par TILLIEU.

Ces résultats ont été comparés à ceux des systématiques expérimentales exposées et résumées.

Des valeurs expérimentales manquant pour les comparaisons, des corps ont été purifiés et leurs susceptibilités mesurées.

Dans la troisième partie est analysée la forme de l'approximation utilisée dans le calcul des susceptibilités diamagnétiques moléculaires. Cette étude critique de la fonction d'approximation, proposée par TILLIEU, montre que pour des molécules simples non polaires, à liaisons localisées cette fonction est une bonne solution de l'équation aux dérivées partielles la définissant.

La quatrième partie est consacrée au calcul des susceptibilités principales de la molécule de benzène Nous avons d'abord appliqué la méthode de GUY et TILLIEU, puis nous avons été amené à rechercher une meilleure fonction de variation.

Des considérations sur la détermination théorique des susceptibilités principales de la molécule de benzène nous ont permis de montrer que le second terme correctif introduit par Van VLECK dans le calcul des susceptibilités diamagnétiques étant toujours inférieur au premier. L'explication du faible paramagnétisme indépendant de la température, proposée par divers auteurs n'était plus satisfaisante, nous avons alors entrepris une étude bibliographique et expérimentale de ce phénomène.

I. — Méthodes de calcul des susceptibilités diamagnétiques.

Définitions.

Considérons un ensemble de i particules chargées de coordonnées u_i, v_i, w_i de masse m_i et de charge e_i soumises à l'action du potentiel scalaire V de la forme

$$\sum_j \sum_i \frac{e_i e_j}{r_{ij}} \qquad (\text{avec } j > i).$$

On définit le moment magnétique permanent de et ensemble par la relation suivante :

$$m = \frac{1}{2c} \sum_i e_i \, (r_i \wedge v_i) = \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} \cdot L_i$$

r_i v_i et $\mathbf{L}_i$ sont respectivement le vecteur position la vitesse et le moment cinétique de la ième particule. c est la vitesse de la lumière.

Dans la suite de ce travail, nous supposerons que cette quantité est toujours nulle.

Soit H la fonction de Hamilton du système établie en présence du champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ dérivant du potentiel vecteur $\mathbf{A}$

$$H = \sum_i \sum_{u_i} \left(\frac{1}{m_i} P_{u_i} - \frac{e_i}{m_i c} A_{u_i} \right)^2 + V \; (1) \; (u = x, y \text{ ou } z).$$

Dans ces conditions le moment d'impulsion est donné par la relation

$$P_{u_i} = m_i \frac{d_{u_i}}{dt} + \frac{e_i}{c} A_{u_i}.$$

A_{u_i} étant la composante suivant l'axe O du potentiel vecteur A_i définissant le champ magnétique au point ou est localisée la particule i.

En mécanique classique l'énergie ou la fonction d'Hamilton peut se développer en série de puissance du champ magnétique :

$$E = E_0 + m \vec{\mathcal{H}} - \frac{1}{2} \vec{\chi} (\vec{\mathcal{H}}_{\otimes} \vec{\mathcal{H}}) + \cdots$$

Où m est le moment magnétique permanent que nous supposons nul et $\vec{\chi}$ est le tenseur des susceptibilités magnétiques.

C'est un tenseur du second ordre. On peut montrer que les tenseurs des susceptibilités sont symétriques et qu'il est toujours possible de les réduire à leur diagonale principale.

Afin de simplifier les calculs nous utiliserons d'ailleurs des systèmes d'axes de référence coïncidant avec les axes principaux d'aimantation de l'atome, de la molécule ou de la liaison étudiée.

L'hamiltonien quantique est obtenu à partir de la fonction (I) grâce aux correspondances habituelles :

$$p \to \frac{h}{2\pi_i} \mathbf{grad}_i.$$

Soit

$$H = \sum_i \left(\frac{1}{2m_i} \frac{h}{2\pi i} \cdot \mathbf{grad}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 + V.$$

En développant et en tenant compte de la condition de Lorentz div $\mathbf{A} = 0$, on obtient :

$$H = \sum_i \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \Delta_i - \frac{e_i}{2\pi i m_i c} \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{grad}_i + \frac{{e_i}^2}{2m_i c^2} |A_i|^2 \right) + V.$$

Lorsque $\vec{\mathcal{H}}$ est constant le potentiel vecteur pourra être pris sous la forme commode $A_i = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}}_{\wedge} r_i$ soit encore si $\vec{\mathcal{H}}$ est dirigé suivant Oz

$$A_{x_i} = -\frac{1}{2} \mathcal{H} . y_i \qquad A_{y_i} = \frac{1}{2} \mathcal{H} . x_i \qquad A_{z_i} = 0$$

et l'opérateur H prend la forme

$$H = \sum_i \left[\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \Delta_i - \frac{e_i h}{4\pi i m_i c} \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \right].$$

Où l'on peut mettre en évidence l'opérateur Hamiltonien Ho du système en l'absence du champ magnétique

$$H = H^{(0)} + \mathcal{H} H^{(1)} + \mathcal{H}^2 H^{(2)} \qquad (3)$$

$H^{(1)}$ est l'opérateur correspondant au moment magnétique permanent

$$H^{(1)} = -\sum_i \frac{e_i h}{4\pi i m_i c} \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) = \sum_i \frac{i e_i}{2m_i c} M_z$$

$H^{(2)}$ est l'opérateur

$$H^{(2)} = \sum_i \frac{e_i^2}{8m_i c^2}(x_i^2 + y_i^2).$$

En mécanique quantique les valeurs des susceptibilités magnétiques se déduiront de la valeur des états d'énergie en présence du champ magnétique. Ceux-ci sont donnés par l'équation de Schrödinger

$$H\psi_n = E_n\psi_n \qquad (2)$$

Où ψ_n est la fonction propre d'un système correspondant à l'état d'énergie E_n en présence du champ magnétique.

Comme en mécanique classique E_n se développe en série des puissances du champ magnétique

$$E_n = E_0^0 + E_0^{(1)}\mathcal{H} + E_0^{(2)}\mathcal{H}^2 + \cdots$$

en identifiant terme à terme, nous trouvons :

$$m = E_0^{(1)} = 0 \text{ par hypothèse}$$

$$\chi = -\frac{1}{2} \cdot E_0^{(2)}.$$

Bien entendu, la résolution rigoureuse de l'équation (2), est généralement impossible, et il faut utiliser des méthodes d'approximation.

Historique.

En 1905, Langevin (1) prenant pour image de l'atome des particules négatives décrivant des trajectoires fermées autour de centres positifs donne l'explication du phénomène du diamagnétisme et permet de retrouver l'ordre de grandeur des susceptibilités diamagnétiques.

Quelques temps après l'apparition de la mécanique quantique, en 1928, Van Vleck (2) obtient, en appliquant la méthode des perturbations, une relation rigoureuse exprimant la susceptibilité magnétique d'une molécule à partir de l'ensemble des fonctions propres caractérisant les divers états (fondamental et excité) de la molécule en l'absence de perturbation.

En 1954, Guy et Tillieu (3) appliquant la méthode de variation aboutissent aussi à une formule rigoureuse devant permettre l'évaluation des susceptibilités diamagnétiques des composés organiques. Cette méthode de calcul est directement applicable au moyen de quelques approximations et conduit en général à des résultats numériques satisfaisants.

Ces deux méthodes ont été utilisées pour le calcul des susceptibilités diamagnétiques des électrons σ et π localisés. Il existe deux autres méthodes importantes de calcul des susceptibilités diamagnétiques dont nous ne rappellerons pas le principe.

La première due à London (4) est spécialement adaptée au calcul de la contribution des électrons π délocalisés à l'anisotropie diamagnétique des composés aromatiques.

La deuxième due à Landau et Stoner (5) permet de calculer les susceptibilités magnétiques des composés à liaisons métalliques et des semi-conducteurs.

Développement analytique des méthodes quantiques de calcul.

Considérons un système moléculaire dans un état stationnaire non perturbé, décrit par la fonction propre $\psi_0^{(0)}$ normalisée que l'on soumet à l'action perturbatrice d'un champ magnétique extérieur.

Dans ces conditions, l'hamiltonien de la molécule perturbée peut être écrit sous la forme (3)

$$H = H^{(0)} + \mathcal{H}H^{(1)} + \mathcal{H}^2H^{(2)} \qquad (3)$$

Nous poserons la fonction propre perturbée de l'état fondamental sous la forme suivante :

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \mathcal{H}\psi_0^{(1)} + \mathcal{H}^2\psi_0^{(2)} \qquad (4)$$

De même l'énergie perturbée peut être écrite :

$$E_0 = E_0^{(0)} + \mathcal{H}E_0^{(1)} + \mathcal{H}^2E_0^{(2)} \qquad (5)$$

Écrivons l'équation de Schrödinger du système

$$H\psi_0 = E_0\psi_0 \qquad (6)$$

Le problème consiste à rechercher la fonction ψ^0 résolvant l'équation (6) quelle que soit la valeur du champ.

Développons l'équation (6) à l'aide des relations (3) (4) et (5) nous obtenons la relation suivante :

$$|H_0^{(0)} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(0)} + \mathcal{H}\left[|H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)} + |H^{(0)} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(1)}\right] + \mathcal{H}^2\left[|H^{(2)} - E_0^{(2)}|\varphi_0^{(0)} + |H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(1)} + |H^{(0)} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(2)}\right] = 0.$$

Chaque coefficient du champ doit être identiquement nul, nous devons donc avoir les relations :

$$\left.\begin{aligned} |H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)} + |H^{(0)} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(1)} = 0 \\ |H^{(2)} - E_0^{(2)}|\varphi_0^{(0)} + |H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(1)} + |H^{(0)} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(2)} = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Multiplions les deux relations par $\psi_0^{*(0)}$ et intégrons, en tenant compte de l'équation de Schrödinger pour le système non perturbé et de l'hermiticité de $H^{(0)}$.

Soit

$$H^{(0)}\psi_0^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_0^{(0)}$$

et si φ est une fonction quelconque :

$$(\psi_0^{(0)}/H^{(0)}/\varphi) = (\varphi/H^0/\psi_0^{(0)})^* = E_0^{(0)}(\varphi\psi_0^{(0)})^* = E_0^{(0)}(\psi_0^{(0)}\varphi).$$

On obtient finalement :

$$E_0^{(1)} = (\psi_0^{(0)}/H^{(1)}/\psi_0^{(0)}).$$
$$E_0^{(2)} = (\psi_0^{*(0)}/H^{(1)} - E_0^{(1)}/\psi_0^{(1)}) + (\psi_0^{(0)}/H^{(2)}/\psi_0^{(0)}). \quad (7)$$

Nous retrouvons un résultat connu ([39-40]) à savoir que l'énergie perturbée du second ordre $E_0^{(2)}$ ne fait intervenir que la fonction propre $\psi_0^{(0)}$ et la fonction $\psi_0^{(1)}$ associées à la perturbation du 1er ordre.

Le calcul de $E_0^{(1)}$ ne présente théoriquement pas de difficulté puisqu'il ne fait intervenir que la fonction propre non perturbée $\psi_0^{(0)}$ dans l'état fondamental.

Deux méthodes permettent de déterminer $E_0^{(0)}$, elles diffèrent par leurs hypothèses sur le choix de la fonction $\psi_0^{(1)}$.

a) *Méthode des perturbations — formule de Van Vleck.*

La méthode des perturbations est abondamment décrite dans la bibliographie ([6, 7]). Nous ne rappellerons que ses hypothèses et son résultat.

Dans cette méthode, on suppose connue la suite des fonctions propres normalisées des divers états de la molécule ainsi que les énergies correspondantes.

$$\left.\begin{matrix} \psi_0^{(0)} & \psi_1^{(0)} \ldots \psi_n^{(0)} \\ E_0^{(0)} & E_1^{(0)} \ldots E_n^{(0)}. \end{matrix}\right\} \quad (9)$$

On suppose en outre que la fonction propre du niveau fondamental perturbé peut être décrite sous la forme d'une somme complète des fonctions propres des divers états de la molécule non perturbée :

Soit

$$\psi_0^{(1)} = \sum_n a_n \psi_n^{(0)}$$

Le premier stade du calcul consiste à déterminer les coefficients a_n :

$$a_0 = 0$$
$$a_n = \frac{(\psi_n^{(0)*}/H^{(1)}/\psi_0^{(0)})}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$
$$n \neq 0$$

Connaissant les coefficients a_n on connaît la fonction $\psi_0^{(1)}$ ce qui permet de déterminer la grandeur $E_0^{(2)}$ en portant $\psi_0^{(1)}$ dans l'équation ([7]).

On obtiendra donc :

$$E_0^{(2)} = (\psi_0^{(0)}/H^{(2)}/\psi_0^{(0)}) + \sum_{n\neq 0} \frac{(\psi_0^{(0)*}/H^{(1)}/\psi_n^{(0)})(\psi_n^{(0)*}/H^{(1)}/\psi_0^{(0)})}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$

L'énergie peut donc s'écrire :

$$E_0 = E_0^{(0)} + \mathcal{H}(\varphi_0^{(0)}|H^{(1)}|\varphi_0^{(0)}) + \mathcal{H}^2[(\varphi_0^{(0)}|H^{(2)}|\varphi_0^{(0)})] + \sum_{n\neq 0} \frac{(\varphi_0^{*(0)}|H^{(1)}|\varphi_n^{(0)})(\varphi_n^{(0)*}|H^{(1)}|\varphi_0^{(0)})}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (10)$$

D'où la susceptibilité diamagnétique de la molécule :

$$\chi_{zz} = -\sum_i \frac{e_i^2}{4m_i c^2}(\varphi_0^{(0)}|x_i^2 + y_i^2|\varphi_0^{(0)}) - \sum_{\substack{i \\ n\neq 0}} i\frac{e_i^2}{m_i^2 c^2} \frac{(\varphi_0^{*(0)}|M_z|\varphi_n^{(0)})(\varphi_n^{(0)*}|M_z|\varphi_0^{(0)})}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (11)$$

Le premier terme correspond, dans le formalisme de la mécanique quantique, au résultat obtenu par Langevin en mécanique classique

$$\chi_{zz} = -N\sum_i \frac{e_i^2}{4m_i c^2} \overline{(x_i^2 + y_i^2)}$$

il est négatif et il correspond à un diamagnétisme. Son calcul ne présente pas de difficulté majeure, car il ne nécessite que la connaissance de la fonction propre du système dans l'état fondamental.

L'autre terme appelé souvent terme de « *haute fréquence* » n'a pas d'équivalent en mécanique classique et son évaluation est impossible à mener à bien à moins de réaliser des approximations très grossières, car il fait intervenir les fonctions propres et les énergies correspondantes de tous les états excités, qui presque toujours sont inconnues. Or, il ne doit pas être négligé car c'est la somme des deux termes de (11) qui est indépendante de l'origine choisie pour le potentiel vecteur. Il ne peut s'annuler que dans le cas où la fonction propre présente un axe de révolution parallèle au champ magnétique à la condition de prendre cette origine sur cet axe (on a en effet en coordonnées polaires

$$M_z = \frac{h}{2\pi}\sum_i \frac{\partial}{\partial\varphi_i}.$$

φ étant l'angle de rotation autour de Oz).

On ne pourra donc calculer aisément par cette méthode que la susceptibilité des atomes ou des ions simples dans l'état 1_s car le terme de haute fréquence sera nul. Au contraire, dans le cas des molécules il ne pourra s'annuler à la fois pour les trois directions principales suivant lesquelles on placera successivement le champ magnétique.

Les calculs qui ont été faits par cette méthode négligent souvent purement et simplement ce terme de haute fréquence. Les résultats sont alors relativement satisfaisants dans le cas des molécules très simples telles que la molécule d'hydrogène, car le terme est faible, mais le désaccord devient très grand pour des molécules plus complexes.

Van Vleck et Miss Franck (8) ont utilisé l'approximation suivante dans le cas de la molécule d'hydrogène : si l'on remplace les dénominateurs $E_n' - E_n$ par un dénominateur commun ΔE, il est facile de montrer que

$$\sum_{n' (\neq 0)} \frac{(n/M_z/n')^2}{\Delta E} = \frac{(n/M_z^2/n)}{\Delta E} \text{ car } (n/M_z/n) = 0$$

en l'absence de moment permanent.

L'intégrale du numérateur est alors facile à calculer car elle ne fait intervenir que la fonction d'onde de l'état fondamental, quant à ΔE on peut en calculer un ordre de grandeur à partir de l'indice de réfraction.

b) *Méthode de Guy et Tillieu.*

Guy et Tillieu posent, selon une forme préconisée par Slater et Kirkwood (33) et généralisée par Guy et Harrand (34) pour le cas des polarisabilités électriques la fonction $\psi_0^{(1)}$

$$\psi_0^{(1)} = g\psi_0^{(0)} \qquad (12)$$

g étant une fonction des coordonnées spaciales ou de spin si cette grandeur est envisagée dans l'hamiltonien $H^{(0)}$.

L'expression $E_0^{(2)}$ peut s'écrire avec cette forme de $\psi_0^{(1)}$:

$$E_0^{(2)} = (\psi_0^{(0)*}/H^{1)}/\psi_0^{(1)} - E_0^{(1)}(\psi_0^{(0)*}\psi_0^{(1)}) + (\psi_0^{(0)*}/H^{(2)}/\psi_0^{(0)}).$$

Ou compte tenu de l'hermiticité de $H^{(1)}$

$$E_0^{(2)} = (\psi_0^{(0)*}/H^{(2)}/\psi_0^{(0)}) - (\psi_0^{(0)*}/gH^{1)}/\psi_0^{(0)}) - (\psi_0^{(0)*}/H^{1)}/\psi_0^{(0)})\,(\psi_0^{(0)*}/g/\psi_0^{(0)}).$$

Si la molécule ne possède pas de moment permanent la grandeur $(\psi_0^{(0)}/H^{(1)}/\psi_0^{(0)}) = 0$ et nous retrouvons l'expression $E_0^{(2)}$ obtenue par Tillieu (35) en supposant que g est solution rigoureuse de l'équation aux dérivées partielles qui la déterminent. (Équation d'Euler du problème considéré.)

$$E_0^{(2)} = (\psi_0^{(0)}/H^{(2)}/\psi_0^{(0)}) - (\psi_0^{(0)}/gH^{(1)}/\psi_0^{(0)}). \qquad (13)$$

Ce résultat ne doit pas surprendre car on peut montrer que l'équation (6) est l'équation d'Euler dont nous venons de parler.

En effet, l'équation (7) de $E_0^{(2)}$ peut aussi s'écrire :

$$E_0^{(2)} = (\varphi_0^{(1)}|H^{(0)} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(1)}) + (\varphi_0^{(1)*}|H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)}) + (\varphi_0^{(0)}|H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(1)}) + (\varphi_0^{(0)}|H^{(2)}|\varphi_0^{(0)})$$

c'est une fonctionnelle dépendant de la fonction inconnue $\psi_0^{(1)}$ et nous devons chercher le minimum de $E_0^{(2)}$ [dans ce processus, le dernier terme $(\psi_0^{(0)}/H^{(2)}/\psi_0^{(0)})$ n'interviendra pas].

Explicitons les intégrales intervenant dans l'expression de $E_0^{(2)}$

$$E_0^{(2)} = \int [\varphi_0^{(1)}|H^{(0)} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(1)} + \varphi_0^{(1)*}|H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)} + \varphi_0^{(0)*}|H^{(1)} - E^{(1)}|\varphi_0^{(1)}]d\tau.$$

En imposant des variations arbitraires $\delta\psi_0^{(1)}$ et $\delta\psi_0^{(1)*}$, aux fonctions $\psi_0^{(1)}$ et $\psi_0^{(1)*}$, nous obtenons :

$$\delta E_0^{(2)} = \int [\delta\varphi_0^{(1)*}|H^{0)} - E_0^{(0)}|\psi_0^{(1)} + (\psi_0^{(1)*})|H^{0)*} - E_0^0|\delta\varphi_0^{(1)} + \delta\varphi_0^{(1)*}|H^{(1)} - E_0^{(1)}|\psi_0^0 + \psi_0^{0*}|H^{1)} - E_0^{(1)}|\delta\psi_0^{(1)}]\,d\tau$$

ou en tenant compte de l'hermiticité de $H^{(0)}$ et $H^{(1)}$

$$\delta E_0^{(2)} = \int [\delta\varphi_0^{(1)*}|H^{0} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(1)} + \delta\varphi_0^{(1)}|H^{0*} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(1)*} + \delta\varphi_0^{(1)*}(H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)} + \delta\varphi_0^{(1)}|H^{1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)*}]d\tau.$$

Nous voulons avoir $\delta E_0^{(2)} = 0$ quelles que soient les variations $\delta\psi_0^{(1)}$ et $\delta\psi_0^{(1)*}$ ce qui impose à la fonction $\psi_0^{(1)}$ les deux conditions suivantes, équations d'Euler du problème variationnel considéré, soit

$$|H^{0)} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(1)} + |H^{1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)} = 0 \quad (8)$$
$$|H^{0,*} - E_0^{(0)}|\varphi_0^{(1)*} + |H^{(1)*} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)*} = 0 \quad (8')$$

que l'on peut aussi écrire en tenant compte de la forme de $\psi_0^{(1)}$:

$$|H^{1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i}\varphi_0^{(0)}\Delta_i\, g - \sum_i \frac{h^2}{4\pi^2 m_i}\mathbf{grad}_i\,\varphi_0^{(0)}\,\mathbf{grad}_i\, g = 0$$

$$|H^{(1)*} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)*} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i}\varphi_0^{*(0)}\Delta_i\, g - \sum_i \frac{h^2}{4\pi^2 m_i}\mathbf{grad}_i\varphi_0^{(0)}\,\mathbf{grad}_i\, g^* = 0.$$

Or $H^{(1)}$ est imaginaire donc $H^{(1)*} = -H^{(1)}$.

Si nous supposons $\psi_0^{(0)}$ réel ce qui est généralement le cas si la molécule ne possède pas de moment permanent nous obtenons :

$$|H^{1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i}\varphi_0^{(0)}\Delta_i\, g - \sum_i \frac{h^2}{4\pi^2 m_i}\mathbf{grad}_i\,\varphi_0^{(0)}\,\mathbf{grad}_i\, g = 0$$

$$|-H^{(1)} - E_0^{(1)}|\varphi_0^{(0)} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i}\varphi_0^{(0)}\Delta_i\, g^* - \sum_i \frac{h^2}{4\pi^2 m_i}\mathbf{grad}_i\,\varphi_0^{(0)}\,\mathbf{grad}_i\, g^* = 0.$$

Par addition et soustraction de ces deux relations on obtient les deux équations suivantes :

$$\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \varphi_0^{(0)} \Delta_i (g + g^*) + \sum_i \frac{h^2}{4\pi^2 m_i} \mathbf{grad}_i \varphi_0^{(0)} \mathbf{grad}_i (g + g^*) = 0$$

$$2H^{1)} \varphi_0^{(0)} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \varphi_0^{(0)} \Delta_i (g - g^*) - \sum_i \frac{h^2}{4\pi^2 m_i} \mathbf{grad}_i \varphi_0^{(0)} \mathbf{grad} (g - g^*) = 0.$$

Ce qui montre que $g + g^*$ doit être différent de zéro et le caractère imaginaire de $H^{(1)}$ impose à g d'être imaginaire auquel cas nous n'avons plus qu'une seule équation d'Euler :

$$H^{(1)} \psi_0^{(0)} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \psi_0^0 \Delta_i g - \sum_i \frac{h^2}{4\pi^2 m_i} \mathbf{grad}_i \psi_0^0 \mathbf{grad}\, g = 0 \quad (14)$$

et l'expression (7) peut s'écrire sous la forme plus connue

$$E_0^{(2)} = (\psi_0^{(0)}/H^{(2)}/\psi_0^{(0)}) - 2(\psi_0^{(0)}/gH^{(1)}/\psi_0^{(0)}) - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} (\psi_0^{(0)}/\mathbf{grad}_i\, g_i/^2\psi_0^{(0)}) \quad (15)$$

ou la susceptibilité magnétique

$$\chi_{xx} = -\sum_i \frac{e_i^2}{4m_i c^2} (\psi_0^{(0)}/x_i^2 + y_i^2/\psi_0^{(0)}) - \sum_i \frac{2e_i}{m_i c} (\psi_0^{(0)}/g_z M_{z_i}/\psi_0^{(0)}) + \sum_i \frac{h^2}{4\pi^2 m_i} (\psi_0^{(0)}/\mathbf{grad}_i\, g_z/^2\psi_0^{(0)}). \quad (16)$$

***Fonction d'approximation de Guy et Tillieu*[32-35].**

Les fonctions propres $\psi_0^{(0)}$ utilisées sont celles de la méthode des orbitales moléculaires non antisymétrisées et se présentent sous la forme d'un produit d'orbitales monoélectroniques. Guy et Tillieu [35] ont alors montré que, dans ces conditions, la susceptibilité du système est égale à la somme des susceptibilités des diverses orbitales monoélectroniques.

Il suffit par conséquent de calculer pour les molécules ne comportant pas de doubles liaisons conjuguées.

a) la susceptibilité des électrons internes des atomes;

b) la susceptibilité des doublets libres des atomes;

c) la susceptibilité des liaisons.

(Pour ces deux dernières susceptibilités, il y a lieu de tenir compte des angles de valence en utilisant une hybridation convenable.)

Cette remarque constitue une justification des systématiques magnétochimiques et il a été possible d'établir une systématique théorique dont les résultats seront donnés dans la deuxième partie.

La susceptibilité principale suivant l'axe de la liaison est facile à calculer car, par suite de la symétrie de révolution de liaison, le terme $(\psi_0^{(0)}/M_z/\psi_0^{(0)})$ est nul et la valeur $g_z = 0$ vérifie l'équation d'Euler donc cette susceptibilité se réduit au terme de Langevin.

Pour les susceptibilités perpendiculaires à l'axe de la liaison, Tillieu [35] montre que par suite des conditions de symétrie de la densité électronique la fonction g_z est de la forme

$$g_z = i(az + bxy \cdots) \quad (17)$$

Le calcul de l'intégrale E est alors fait et il suffit de la rendre minimum en écrivant

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0 \qquad \frac{\partial E}{\partial b} = 0.$$

On en déduit les valeurs de a et b correspondantes. a est nul si l'origine est prise au centre de gravité électronique de la liaison

et

$$b = \frac{\pi e}{hc} \cdot \frac{(\psi_0^{(0)}/x^2 - y^2/\psi_0^{(0)})}{(\psi_0^{(0)}/x^2 + y^2/\psi_0^{(0)})}$$

on en déduit facilement

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{4mc^2} (\psi_0^{(0)}/y^2 + z^2/\psi_0^{(0)}) + \frac{e^2}{2mc^2} \frac{(\psi_0^{(0)}/x^2 - y^2/\psi_0^{(0)})^2}{(\psi_0^{(0)}/x^2 + y^2/\psi_0^{(0)})} \quad (18)$$

on retrouve donc 2 termes, le premier n'est pas différent du terme de Langevin, le second est positif et correspond au terme de « *haute fréquence* » de Van Vleck. Mais il ne fait plus intervenir que la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_0^{(0)}$ et par conséquent, son calcul ne présente pas de difficultés.

La susceptibilité magnétique d'une liaison π se calcule avec la même fonction de variation que pour la liaison σ mais il existe un terme correctif pour les trois directions de l'espace car la symétrie de révolution n'existe plus. Le calcul nécessite en outre la séparation de l'espace en deux parties afin de tenir compte de la nullité de la fonction d'onde de la

liaison π dans tout le plan nodal et ainsi de l'indétermination de la fonction g dans ce même plan.

Le détail des résultats obtenus à partir de la théorie de Guy et Tillieu sera donné dans la deuxième partie. Nous nous bornerons ici à donner dans le tableau I la susceptibilité des molécules les plus simples que l'on peut comparer aux valeurs calculées selon la méthode de perturbation.

On a noté successivement :

colonne (1) le nom du composé;
— (2) le nom des auteurs;
— (3) Méthode ou fonction d'onde employée;
— (4) le terme de Langevin (χd);
— (5) le terme correctif paramagnétique (χ_p);
— (6) la susceptibilité moléculaire calculée (χ)

TABLEAU I

Susceptibilité magnétique de corps simples ($\chi . 10^6$).

Composé	Auteurs	Fonction d'onde	$-\chi_D$	χ_P	$-\chi$
H_2	Van Vleck et Franck (8)	Fonction de Wang (9)	4,71	0,51	4,20
	Wick (10)	$-\chi(r_1 + r_2 + P_1 + P_2)$	4,02	0,06	3,96
	Mrowka (11)	Fonction de Kemble et Zener (13)	4,50	0,296	4,20
	Hirschfelder (15)	Fonction de Rosen (14)		0,51	3,4
		Fonction de Wang (9)		0,51	3,6
	Witmer (12)	Fonction de James et Coolidge à 11 termes pour le calcul de χ_d à 5 termes pour χ_p	4,198	0,285	3,91
	Steensholt (16)	$\psi = e^{-\delta\lambda}(1 + a\mu^2)$	4,8	0	4,8
		$\psi = e^{-\delta\lambda}(1 + a\mu^2 + b\lambda)$	3,8	0	3,8
		$\psi = e^{-\delta\lambda}(1 + a\mu^2 + b\lambda + c\lambda^2 + d\lambda\mu^2)$	3,8	0	3,8
	Weltner (17)	Newell (18)		0,209	
		Orbitale moléculaire		0,052	
	Wills et Hector (19)	Valeurs expérimentales			3,94
	Soné (20)	—			3,99
	Tillieu et Guy (35, 3)	Orbitales moléculaires	4,03	0,09	3,94
		Fonction de Heitler et London	4,22	0,11	4,11
		Fonction de Weimbaum	5,55	0,26	5,25
		Fonction de James et Coolidge (3 paramètres)	3,92	0,07	3,85
N_2	Bonet et Bushkovitch (21)	Fonction de distribution de Hund (Méthode de Thomas-Fermi)	33,7	9,1	24,6
	Morrow (22)	Fonction de distribution de Brinkman (méthode de Thomas-Fermi)	22,0	1,9	20,1
	Hector (41), Vaidyanatham (23)	Valeurs expérimentales		de 11 à 14	
	Baudet, Guy et Tillieu (36)	Fonction de Abbott et Bolton (37)			13,71
		Fonction de Scherr (38)			13,73
CH_4	Buckingam, Massey et Tibbs (25)	Champs self-consistent	33,2	0	33,2
	Coulson (26)	Orbitales moléculaires	26,6	0	26,6
		Méthode de Heiler et London			
		$\beta = 1,0$	31,0	0	31,0
		$\beta = 1,1$	27,7	0	27,7
		$\beta = 1,2$	25,3	0	25,3
	Venkatachalan et Kabadi (27)	Fonction utilisée par Coulson + forme ionique	21,11	0	21,11
	Hartmann (28)		27,4	0	27,4
	Bitter (29)	Valeur expérimentale			12,2
	Systématique de Pascal, Pacault et Hoarau (30)				15,4
	Tillieu et Guy (3, 35)	Orbitales moléculaires avec différents coefficients			17,56
					17,11
NH_4	Hartmann (28)		17,9	0	17,9
	Venkatachalan et Kabadi (27)	Fonction de Heitler et London + forme ionique	24,89	0	24,89
			13,4	0	13,4
	Trew (31)	Valeur expérimentale			13,3

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Langevin. — *Ann. de Chimie et de Phys.*, 8e série, 1905, **5**, 70.

(2) J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and magnetic Susceptibilités*, Oxford Univ. Press., 1932.

(3) J. Guy et J. Tilleu. — *C. R.*, 1954, **239**, 1203; 1954, **239**, 1283; 1955, **240**, 1402; 1956, **242**, 1279; 1956, **242**, 1436.

(4) F. London. — *J. phys. radium*, 1937, **8**, 397; *C. R.*, 1937, 205-228.

(5) L. Landau. — *Z. Physik.*, 1930, **64**, 629.
E. C. Stoner. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1935, A **152**, 672.

(6) L. Pauling et E. B. Wilson. — *Introduction to quantum mechanics*, 1re édit. London, 1936.

(7) J. H. Van Vleck. — *Phys. Review*, 1927, **29**, 727; 1928, **31**, 587.

(8) J. H. Van Vleck et A. Franck, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 1937, **33**, 253.

(9) S. C. Wang. — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 579.

(10) G. C. Wick. — *Z. Physik.*, 1933, **85**, 25; *Nuovo Cim.*, 1933, **10**, 118.

(11) B. Mrowka. — *Z. Physik.*, 1933, **80**, 495.

(12) E. E. Witmer. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1094.

(13) E. C. Kemple et C. Zener. — *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 512.

(14) N. Rosen. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2099.

(15) J. O. Hirschfelder. — *J. chem. Phys.*, 1935, **3**, 555.

(16) G. Steensholt. — *Phil. Mag.*, 1947, **38**, 748.

(17) W. Weltner. — *J. chem. Phys.*, 1958, **28**, 476.

(18) G. F. Newell. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 711.

(19) A. P. Wills et I. G. Hector. — *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 209.

(20) T. Soné. — *Phil. Mag.* — 1920, **39**, 305.

(21) J. V. Bonet et A. V. Bushkovitch. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 707; *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 2199.

(22) J. C. Morrow et J. Eliska Mitchell. — *Sci. Soc.*, 1957, **73**, 294.

(23) V. I. Vaidyanatham. — *Phil. Mag.*, 1928, **5**, 389.

(24) F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1648.

(25) R. A. Buckingam, H. S. W. Massey et S. T. Tibbs. — *Proc. Roy. Soc.* London, 1941, A **178**, 119.

(26) C. A. Coulson. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1942, A **54**, 51.

(27) K. A. Venkatachalam et M. B. Kabadi. — *J. phys. Chem.*, 1955, **59**, 740.

(28) H. Hartmann, *Naturforsch.*, 1947, **2** *a*, 489.

(29) F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 389.

(30) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau. — *C. R.*, 1951, **233**, 1078.
A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau. — *Cahiers de Phys.*, 1953, **43**, 54.
H. François et J. Hoarau. — *C. R.*, 1955, **240**, 1220.

(31) V. C. G. Trew. — *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 476; 1949, **45**, 217.

(32) R. Gans et B. Mrowka. — *Königsberger Gelihrte Ges. Nach.*, 1935, **12**, 1.

(33) J. G. Kirkwood et J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 682.

(34) J. Guy et M. Harrand. — *C. R.*, 1952, **234**, 616.

(35) J. Tillieu. — *Thèse*, Paris, 1956. *Ann. Phys.*, 1957, **2**, 631.

(36) J. Baudet, J. Tillieu et J. Guy. — *C. R.*, 1957, **244**-1756.

(37) J. A. Abbott et H. C. Bolton. — *Proc. Roy. Soc.*, Lon, don, 1953, A **216**, 477.

(38) G. W. Scherr. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 569.

(39) A. Dalgarno et A. L. Stewart. — *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **238**, 269.

(40) F. Dupont-Bourdelet, J. Tillieu et J. Guy. — *J. de Phys.*, 1960, **21**, 776.

(41) L. G. Hector. — *Phys. Rev.*, 1924, **24**, 418.

(42) J. Hoarau. — *Thèse*, Paris, 1954; *Ann. Chimie*, 1956, **1**, 544.

(43) A. Pacault et A. Marchand. — *C. R.*, 1955, **241**, 489.

(44) Mc. Weeny. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 261; **64**, 921; 1952, **65**, 839.

(45) J. Hoarau. — *J. de Chim. Phys.*, 1960, **57**, 855.

(46) N. Mac Lure. — *J. de Chimie Phys.*, 1960, **57**, 859.

(47) A. Marchand. — *Thèse*, Paris, 1956; *Ann. Chimie*, 1957 (13), **2**, 469.

(48) S. Mrozowski. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 601.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1961, p. 228.

N° 11. — ÉTUDE MAGNÉTIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE LOCALISÉE,

par J. BAUDET.

[*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 21.9.60.)

SOMMAIRE

L'application de la méthode des variations au calcul des susceptibilités magnétiques moléculaires a permis d'établir une systématique magnétochimique théorique. Les divers résultats obtenus par Pascal, Pacault et leurs collaborateurs ont été résumés sous la forme de la nouvelle systématique de Pascal, Pacault et Hoarau. Les résultats obtenus par application des deux systématiques sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Une étude théorique et expérimentale a été poursuivie sur les cycles et hétérocycles sous tension; elle montre l'avantage de la systématique théorique sur l'expérimentale car elle permet l'interprétation des écarts enregistrés par celle-ci. Les susceptibilités principales calculées, des molécules d'iode et de soufre, sont en accord avec les valeurs expérimentales. Ceci confirme la valeur de la méthode des variations pour la détermination des susceptibilités magnétiques des liaisons localisées.

Pascal ([3]) a établi expérimentalement l'additivité des suceptibilités magnétiques moléculaires et a construit une systématique magnétochimique expérimentale. Plusieurs autres auteurs ont aussi établi des systématiques, différant par leur processus d'additivité (atome ou liaison) et par l'introduction d'une donnée extérieure.

Gans et Mrowka ([1]), puis Guy et Tillieu ([2]) ont montré que la méthode des variations permettait une évaluation théorique des susceptibilités magnétiques. Les premiers ont calculé la susceptibilité de la molécule d'hydrogène, les seconds ont calculé la susceptibilité des carbures aliphatiques saturés et insaturés.

Nous nous sommes proposés d'étendre le calcul des susceptibilités magnétiques à la plupart des fonctions chimiques rencontrées en chimie organique et de comparer ces résultats avec ceux des systématiques que nous avons préalablement résumés.

La méthode des variations rend convenablement compte de la susceptibilité magnétique des liaisons localisées; de plus elle permet de préciser l'anisotropie magnétique de ces liaisons.

A. — Systématique théorique.

Tillieu ([4]) a montré que la susceptibilité magnétique principale d'une liaison chimique pouvait s'écrire :

$$\chi_{uu} = -\frac{e^2}{2mc^2}(\psi_0/v^2 + w^2/\psi_0) + \frac{e^2}{2mc^2}\frac{(\psi_0/v^2 - w^2/\psi_0)^2}{(\psi_0/v^2 + w^2/\psi_0)} = \chi^{L}_{uu} + \chi^{+}_{uu} \qquad (1)$$

où e et m sont la charge et la masse d'un électron.

φ_0 est la fonction orbitale supposée réelle d'une paire d'électrons accouplés assurant la liaison chimique.

u, v, w sont les coordonnées de la paire d'électrons.

Le premier terme χ^{L}_{uu} est diamagnétique et correspond au terme de Langevin en mécanique classique, le deuxième χ^{+}_{uu} est paramagnétique et correspond au terme de van Vleck de la méthode des perturbations.

C'est cette relation que nous appliquerons pour calculer la susceptibilité des diverses liaisons chimiques.

a) *Choix des fonctions orbitales.*

On supposera dans le cadre de l'hypothèse des orbitales moléculaires localisées, que la fonction ψ_0 représentant la liaison AB est de la forme

$$\varphi_0 = \varphi_{AB} = N(\psi_A + \lambda\psi_B)$$

où ψ_A et ψ_B sont les fonctions atomiques des deux atomes A et B;

N un coefficient de normalisation facilement calculable;

λ un coefficient rendant compte de la différence d'électronégativité des atomes A et B.

Le coefficient λ inconnu est généralement pris égal à l'unité. D'ailleurs le calcul montre que ce coefficient n'a pas une très grande influence sur la susceptibilité magnétique de la liaison (*).

Les fonctions atomiques ψ_A et ψ_B sont soit des orbitales atomiques (1*s* pour l'hydrogène), soit des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (2*s* et 2*p* pour le carbone, l'oxygène...), du type $(s + \mu p)$.

Le coefficient d'hybridation μ est choisi afin de rendre compte des angles de liaison; ainsi les angles $\widehat{CCO}$, $\widehat{COC}$ ou $\widehat{CNC}$ voisin de 109° 28′ (6), comme le montre les rayons X ou la diffraction électronique entraîne pour μ la valeur 1,732.

La fonction d'onde des doublets libres est aussi une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $(s + \mu p)$. Le coefficient d'hybridation des doublets libres est déduit de celui des liaisons car les orbitales atomiques doivent être orthogonales, normalisées et respecter la symétrie des liaisons.

Les orbitales atomiques choisies sont les fonctions hydrogénoïdes, car ce sont elles qui conduisent aux calculs les plus simples. Les constantes d'écran, de Staler ou d'autres (par exemple celle de Coulson pour le carbone) permettent de tenir compte de l'interaction entre orbitales atomiques. En revanche l'interaction entre orbitales moléculaires est négligée.

Connaissant ψ_0, il est nécessaire pour évaluer les diverses intégrales (5) de l'expression (1) de connaître les distances interatomiques (6). Celles-ci sont déterminées avec une bonne précision par les rayons X, la diffraction électronique ou les spectres de vibration.

b) *Résultats obtenus.*

Le calcul des susceptibilités magnétiques selon la méthode de Guy et Tillieu a été effectué pour les atomes et liaisons les plus couramment rencontrées en chimie organique. Les tableaux qui suivent résument l'ensemble de ces résultats qui constituent la systématique théorique pour les composés à électrons localisés.

Électrons internes.

Le tableau I réunit les susceptibilités magnétiques des diverses sous-couches électroniques. La somme de ces susceptibilités est la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ de l'atome dépouillé de ses électrons de valence.

(*) Tillieu (4) a calculé la susceptibilité magnétique de la liaison CH avec $\lambda = 1$ et $\lambda = 0{,}943$. La variation de la susceptibilité est inférieure à 1 %.

TABLEAU I

Susceptibilité magnétique des électrons internes ($-\chi.10^6$)

	$1s_2$	$2s_2$	$2p_6$	$3s_2$	$3p_6$	$3d_{10}$	$4s_2$	$4p_6$	$4d_{10}$	$\bar{\chi}$
C*	0,15									0,15
N	0,105									0,105
O	0,08									0,08
F	0,06									0,06
Si	0,025	0,49	0,78							1,30
S	0,019	0,34	0,53							0,89
Cl	0,017	0,29	0,46							0,77
Br	0,004	0,05	0,08	0,36	0,54	3,07				4,10
I	0,002	0,01	0,03	0,11	0,17	0,92	0,77	1,13	6,43	9,57

(*) Les résultats marqués d'une astérique ont été obtenus par Tillieu (4).

Doublets libres.

Le tableau réunit les résultats relatifs aux doublets libres dans différents états d'hybridation. Dans les différentes colonnes se trouvent les grandeurs suivantes :

(I) *n* le numéro de la couche électronique du ou des doublets.
(II) μ le coefficient d'hybridation du doublet.
(III) χ_{zz} la susceptibilité selon l'axe du doublet.
(IV) χ^L_{yy} le terme de Langevin perpendiculairement à l'axe du doublet.
(V) χ_{yy} la susecptibilité perpendiculairement à l'axe du doublet.
(VI) $\bar{\chi}$ la susceptibilité moyenne du doublet.
(VII) $\Delta = |\chi_{zz} - \chi_{yy}|$ l'anisotropie du doublet.

TABLEAU II

Susceptibilité magnétique des doublets libres ($\chi.10^6$).

Atome	*n*	μ	χ_{zz}	χ^L_{yy}	χ_{yy}	$\bar{\chi}$	Δ
N	2	1	2,50	2,14	2,07	2,22	0,43
	2	1,732	2,19	2,62	2,55	2,43	0,24
O	2	1,414	1,68	1,75	1,75	1,73	0,07
	2	1,732	1,61	1,92	1,87	1,78	0,26
F	2	0	1,76	1,76	1,76	1,76	0
	2	1,732	1,23	1,47	1,43	1,37	0,20
	2	∞	1,05	0,87	0,84	0,91	0,21
S	3	1,702	4,74	5,43	5,34	5,14	0,60
Cl	3	0	5,37	5,37	5,37	5,37	0
	3	1,732	3,76	4,41	4,31	4,13	0,55
	3	∞	3,22	2,48	2,26	2,58	0,66
B	4	0	8,45	8,45	8,45	8,45	0
	4	1,732	5,92	9,72	8,23	7,46	2,31
	4	∞	5,07	3,72	3,24	3,85	1,83
I	5	0	14,49	14,49	14,49	14,49	0
	5	1,732	10,14	11,68	11,48	11,03	1,34
	5	∞	8,69	6,18	5,16	6,34	3,53

On peut remarquer que le terme correctif ou terme de van Vleck $\chi^+_{yy} = (\chi^L_{yy} - \chi_{yy})$ est généralement

faible dans le cas des doublets libres. En revanche l'anisotropie de ces doublets est loin d'être négligeable.

Les liaisons A — H.

Dans le tableau III se trouvent les résultats relatifs aux diverses liaisons du type AH. μ est le coefficient d'hybridation de l'atome A.

l la longueur de liaison AH en Angström.

TABLEAU III

Susceptibilité magnétique des liaisons du type AH (— $\chi.10^6$)

AH	l	μ	χ_{zz}	χ^L_{yy}	χ_{yy}	$\bar{\chi}$	Δ
CH (*)	1,057	1	3,71	3,22	3,15	3,33	0,56
	1,087	1,414	3,41	3,97	3,90	3,74	0,48
	1,09	1,732	3,42	4,64	4,34	4,05	0,88
NH	1,01	1,732	3,41	3,76	3,73	3,63	0,32
OH	0,96	1,732	3,13	3,47	3,44	3,34	0,31
SiH	1,48	1,732	6,57	7,28	7,21	7,00	0,64
SH	1,334	1,797	4,87	5,58	5,49	5,28	0,62

On peut remarquer que pour un même coefficient d'hybridation la susceptibilité magnétique moyenne décroît de la liaison CH à la liaison OH et de la liaison Si H à la liaison SH. D'une manière générale la susceptibilité magnétique augmente avec la distance interatomique et décroît avec l'augmentation de la charge nucléaire effective.

Liaisons A — A.

Le tableau IV contient les résultats relatifs aux liaisons du type A — A, c'est-à-dire aux liaisons entre deux atomes identiques dans le même état d'hybridation μ. La grandeur l est la longueur de liaison A.A en Å.

TABLEAU IV

Susceptibilité magnétique des liaisons du type AA (— $\chi.10^6$).

AA	l	μ	χ_{zz}	χ^L_{yy}	χ_{yy}	$\bar{\chi}$	Δ
H — H (*)	0,73		3,52	4,29	4,15	3,94	0,63
C — C (*)	1,20	1	1,81	3,43	2,66	2,38	0,85
	1,33	1,414	2,04	3,47	2,88	2,60	0,84
	1,54	1,732	2,29	4,86	3,50	3,10	1,21
N — N	1,094	1	2,77	2,10	1,89	2,18	0,88
S — S	2,038	1,197	4,84	5,62	5,52	5,29	0,68

Liaisons C — A.

Dans le tableau V, se trouvent les susceptibilités magnétiques des liaisons entre deux atomes différents ou de deux atomes identiques dans un état d'hybridation différent. μ est le coefficient d'hybridation de l'atome A et γ le coefficient du deuxième atome; l est la longueur de la liaison C — A en angström.

TABLEAU V

Susceptibilité magnétique des liaisons du type A — B ($\chi.10^6$).

A — B	μ	ν	l	χ^L_{zz}	χ^L_{yy}	χ_{yy}	$\bar{\chi}$	Δ
C — C (*)	1,732	1,414	1,54	2,24	4,68	3,40	3,01	1,16
	1,732	1	1,47	2,07	5,22	3,92	2,91	1,25
	1,414	1	1,33	1,95	3,26	2,73	2,47	0,78
C — N	1,732	1,732	1,47	2,42	4,41	3,51	3,15	1,09
	1	1	1,16	2,29	2,43	2,42	2,37	0,13
C — O	1,732	1,732	1,43	2,11	3,78	3,04	2,73	0,93
	1,414	1,414	1,22	2,07	3,17	2,79	2,55	0,72
	1,414	1,732	1,22	2,03	3,17	2,76	2,51	0,73
C — F	1,732	1,732	1,36	1,94	3,45	2,80	2,51	0,86
	1,732	∞	1,36	1,72	4,60	2,79	2,44	0,97
C — Si	1,732	1,732	1,88	5,22	6,73	6,40	6,00	1,18
C — S	1,732	1,732	1,81	3,63	7,16	5,42	4,83	1,79
C — Cl	1,732	1,732	1,77	3,18	6,61	4,82	4,28	1,10
	1,732	∞	1,77	2,98	8,13	4,87	4,24	1,39
C — Br	1,732	1,732	1,91	6,17	8,82	8,03	7,41	1,86
	1,732	∞	1,91	5,83	11,19	8,62	7,69	2,79
C — I	1,732	1,732	2,14	6,37	10,98	8,78	7,88	2,71
	1,732	∞	2,14	5,38	11,70	8,75	7,63	3,37
Si — O	1,732	1,732	1,66	4,45	5,52	5,31	5,03	0,86

Comme dans le cas des doublets libres, on peut remarquer que l'anisotropie des diverses liaisons n'est pas négligeable et est généralement de l'ordre de 30 % de la susceptibilité moyenne.

Liaison π.

Le tableau VI contient les résultats relatifs aux diverses liaisons π localisées. Les résultats sont donnés pour une seule paire d'électrons π. l est la longueur de la liaison en Angstrom.

TABLEAU VI

Susceptibilité magnétique d'une paire d'électrons π (— $\chi.10^6$).

	l	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$
C = C (*)	1,33	4,72	3,27	2,27	3,42
C = C (*)	1,20	4,60	4,46	5,76	4,94
C = N	1,16	4,08	3,60	2,65	3,44
N = N	1,094	2,38	3,03	1,63	2,35
C = O	1,22	3,64	3,32	2,18	3,05

Cette systématique magnétochimique théorique obtenue à partir des longueurs et angles de liaisons

et des constantes nucléaires effectives, ne fait intervenir aucun incrément de structure parce qu'elle ne considère que les orbitales atomiques convenablement hybridées (*).

Applications.

Les quelques exemples suivants montrent l'utilisation de cette systématique théorique pour calculer la susceptibilité moléculaire d'un composé à électrons localisés de structure connue. C'est de cette façon que les résultats donnés tableau IX ont été calculés (**).

Calcul de la susceptibilité de l'hexane C_6H_{14}.

6 C sans électron de valence ($1s$)	$0{,}15 \times 6 =$	0,90
5 liaisons C — C (tétraédriques)	$3{,}10 \times 5 =$	15,50
14 liaisons C — H (tétraédriques).....	$4{,}05 \times 14 =$	56,70
		73,10

Calcul de la susceptibilité de l'hexène — $CH_2 = C_5H_{10}$

6 C sans électrons de valence ($1s_2$)	$6 \times 0{,}15 =$	0,90
3 liaisons C — C (tétraédriques)	$3 \times 3{,}10 =$	9,30
1 liaison C — C (tétraédrique-trigonal) ...	$1 \times 3{,}01 =$	3,01
1 liaison C — C (trigonal-trigonal)	$1 \times 2{,}80 =$	2,60
1 liaison C = C (liaison)	$1 \times 3{,}42 =$	3,42
9 liaisons C — H (liaisons tétraédriques)..	$9 \times 4{,}05 =$	36,45
3 liaisons C — H (liaisons trigonales).....	$3 \times 3{,}74 =$	11,22
		66,90
	Exp.	65,7

Calcul de la susceptibilité de l'éther — $C_2H_5 — O — C_2H_5$.

4 C sans électrons de valence ($1s^2$)	$4 \times 0{,}15 =$	0,60
1 O sans électrons de valence ($1s^2$)	$1 \times 0{,}08 =$	0,08
2 doublets de l'oxygène (tétraédriques).	$2 \times 1{,}78 =$	3,56
2 liaisons C — C (tétraédriques).....	$2 \times 3{,}10 =$	6,20
10 liaisons C — H (tétraédriques)	$10 \times 4{,}05 =$	40,50
2 liaisons C — O (tétraédriques)	$2 \times 2{,}73 =$	5,46
		56,40
	Exp.	55,05

Calcul de la susceptibilité du sulfure de méthyle — $CH_3 — S — CH_3$.

2 C sans électrons de valence ($1s^2$)	$2 \times 0{,}15 =$	0,30
1 S sans électrons de valence ($1s^2$)	$1 \times 0{,}89 =$	0,89
6 liaisons C — H (tétraédriques)	$6 \times 4{,}05 =$	24,30
2 liaisons C — S (tétraédriques)	$2 \times 4{,}83 =$	9,66
2 doublets S (tétraédriques)	$2 \times 5{,}14 =$	10,28
		45,43
	Exp.	44,9

B. — Systématiques expérimentales.

Bien avant la naissance de la mécanique ondulatoire l'expérience permit la construction de systématiques magnétochimiques expérimentales dont l'objet est le calcul à priori de la susceptibilité moléculaire d'un composé de formule connue. Mais alors que les bases des calculs théoriques précédents sont toutes générales — longueur et angle de liaison, charge du noyau — celles des systématiques expérimentales sont constituées par des coefficients déterminés expérimentalement et caractéristiques des atomes et des liaisons qui les unissent. Une systématique est construite grâce à la loi d'additivité.

Loi d'additivité. « Étant donné les corps A, B, C, D, ..., jouissant de la propriété P (masse, chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, etc...); P_A, P_B, P_C, P_D..., les nombres qui caractérisent la propriété de chacun des corps et P_M, celle du mélange ou de la combinaison des corps considérés, on dit que la propriété obéit à la loi d'additivité, si :

$$P_M = \alpha P_A + \beta P_B + \gamma P_C + \delta P_D + \cdots$$

α, β, γ, δ, ..., étant les proportions relatives de A, B, C, D, ..., dans la masse unité du mélange ou de la combinaison.

S'il est logique que la loi d'additivité soit rigoureuse dans le cas des mélanges, lorsque les constituants de celui-ci sont en interaction faible, que devient-elle dans le cas des combinaisons? Les atomes n'y sont plus juxtaposés, mais liés de façon intime; leur action réciproque n'est pas favorable au maintien de l'intégrité des propriétés atomiques. Et pourtant, contre cette évidence, les physicochimistes ont cherché des propriétés additives moléculaires. De fait ils n'en ont point trouvé. Même l'additivité des masses, énoncée par Lavoisier, la masse moléculaire étant la somme des masses atomiques, vérifiée expérimentalement par Landolt et d'autres, bien que toujours applicable, est néanmoins infirmée par la théorie de la relativité.

Il n'y a, dans ces faits, rien qui doive troubler; car, dans l'évolution d'une loi d'additivité, il y a toujours deux phases successives :

Tout d'abord les relations numériques généralement fournies par les séries homologues de la chimie organique permettent d'affecter chaque élément d'un coefficient atomique constant, et les coefficients moléculaires correspondants s'obtiennent, pour chaque composé, en faisant la somme des coefficients atomiques des éléments constituants. Puis vient une période de malaise dont on sort en attachant à chaque particularité de structure un coefficient propre, l'incrément, destiné à entrer comme terme correctif dans le calcul des constantes moléculaires. On voit alors le principe d'additivité perdre peu à peu sa simplicité initiale, trop heureux lorsque de nouvelles déterminations n'en détruisent mas définitivement l'utilité pratique (Pascal). La loi d'additivité, ainsi modifiée, prend alors, pour une combi-

(*) Cependant la systématique théorique conduit à une légère erreur par excès de 1 à 3 unités (— 10^6) pour les doubles liaisons CC et CO.

(**) Les résultats suivants sont donnés au facteur (— 10^6) près.

naison, la forme

$$P_M = \alpha P_A + \beta P_B + \gamma P_C + \delta P_D + \cdots + \Sigma$$

(Σ = somme des incréments correctifs caractéristiques de la structure) et c'est alors qu'elle devient féconde.

L'additivité des propriétés magnétiques n'a pas fait exception à la règle générale.

Après les tentatives de Henrischen (1888) ([8]), c'est Pascal (1910) ([3]) qui, le premier, établit une systématique magnétochimique cohérente.

Construite à partir des composés organiques, cette systématique a été étendue par la suite à la chimie minérale; mais les difficultés rencontrées dans ce domaine sont plus nombreuses, à cause de l'individualité des composés minéraux et aussi, sans doute, de la méconnaissance de leurs formules développées (Pacault) ([36]) ».

Établissement de la systématique en chimie organique.

a) *Première phase.*

Le premier résultat que Pascal dégagea nettement de ses recherches est la variation régulière des susceptibilités moléculaires dans toutes les séries homologues. Cette variation se fait suivant une progression arithmétique, et, lorsque l'on passe du terme en C^n au terme C^{n+1}, la susceptibilité moléculaire varie en moyenne de la quantité :

$$\chi_{CH_2} = -11.36^{-6} \text{ (tableau VII)}$$

Cette susceptibilité du groupement CH_2 est sensiblement indifférente à la présence, dans une molécule, d'un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène, de soufre, etc...

Cette détermination est le point de départ des différentes systématiques proposées. Il faut en effet calculer à partir de cette valeur les susceptibilités en combinaison, du carbone, de l'hydrogène, etc... Les procédés diffèrent alors.

Choix d'un facteur extérieur à la systématique.

Pascal (1910) constata que le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'halogène, d'un atome d'halogène par un autre, fait encore varier régulièrement la susceptibilité moléculaire, et que les propriétés diamagnétiques des corps simples se conservent en combinaison, tout au moins au degré de précision des mesures.

La détermination directe des propriétés diamagnétiques du chlore permit alors de calculer par différence les coefficients atomiques de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène, etc...

$$\Delta = \chi_{Cl} - \chi_H = -17,17.10^{-6}$$

et la susceptibilité du chlore liquide

$$\chi_{Cl} = -20,1.10^{-6}$$

étant ainsi connus, on en déduit

$$\chi_H + \chi_{Cl} - \Delta = -2,93.10^{-6}$$

TABLEAU VII

Susceptibilité magnétique du groupement CH_2.

Années	Auteurs	$-\chi CH_2 10^6$	Valeurs extrêmes	Erreurs (en %)	Composés	Nombre de composés
1910	Pascal ([3])	11,86	11,5 - 12,5	1,5	11 séries	35
1927	Vaidyanathan ([9])	11,2			Vapeurs et liquides organiques	
1929	Bitter ([10])	14,5	13,2 - 16,9	7,3	hydrocarbures gazeux	5
1934	Cabrera et Fahlenbach (*) ([11])	11,48	11,08 - 12,13	2,3	alcools	6
1934	Bhatnagar, Mitra et Tuli ([12])	11,36	11,23 - 11,55	0,9	alcools acides esters	20
1935	Gray et Cruickshank ([13])	11,86			carbures nitrates nitrites composés nitrés	
1935	Woodbridge ([14])	11,67	11,25 - 12,06	2,1	esters	4
1936	Bhatnagar et Mitra ([15])	11,68	10,6 - 12,5	2,1	11 séries	82
1937	Farquharson et Sastri ([16])	11,64	11,39 - 11,86	1,6	acides	5
1943	Angus et Hill ([17])	11,68	10,96 - 11,99	1,4	carbures acides esters	27
1947	Brœrsma ([18])	11,37			carbures	48
1951	Pascal, Pacault et Hoarau ([19])	11,36				36

(*) Signalons que Farquharson et Sastri ([16]) ont trouvé $K CH_2 = -11,63$ à partir des nombres expérimentaux de Cabrera et Fahlenbach. en refaisant les calculs de ces derniers. Il ne semble pas que cette correction soit exacte.

TABLEAU VIII

Susceptibilités des atomes en combinaison ($-\chi.10^6$).

Élément	Détermination par voie directe	Valeur dans la systématique de Pascal, Pacault et Hoarau	Remarque
Radical CH^2		11,36 [19]	
Hydrogène	2 [23, 24]	2 [22]	
Carbone	5,95		
	5,9 [26, 27]	7,36 [22]	
	6,0		
Azote	6 [28, 29]	6,4 [30]	Amine primaire
		4,55	Amine secondaire et tertiaire
Oxygène		5,3 [22]	Alcool-éther
		— 1 [22]	Cétone-aldéhyde
		3,36 [22]	Groupements carbonyle
Fluor		5,8 [35]	
Chlore	20,1 [3, 31]	18,0 [35]	
Brome	30,3 [3, 27]	27,6 [35]	
Iode	44,4 [27, 32, 33]	43,2 [35]	
Soufre	39	16,9	
Silicium		13,5 [34]	

Il devient facile de calculer la susceptibilité atomique du carbone χ_C, puisque χ_{CH_2} est connu :

$$\chi_C = \chi_{CH_2} - 2\chi_H = -11,86 + (2 \times 2,93) = -6,0$$

De proche en proche Pascal détermina les susceptibilités des éléments combinés en choisissant judicieusement les composés étudiés, c'est-à-dire ceux qui ont une structure linéaire simple, dans laquelle aucun accident particulier ou inconnu ne peut troubler la loi d'additivité [20].

Bathnagar, Mitra et Tuli (1934) choisissent la susceptibilité du carbone égale à celle du diamant et à partir de cette valeur peuvent établir un système de susceptibilités en combinaisons d'ailleurs peu différent de celui de Pascal.

Gray et Cruickshank (1935) [13, 36] choisissent aussi la susceptibilité du carbone en combinaison et partant des susceptibilités ioniques théoriques calculées par Pauling et des polarités des liaisons obtenues à partir de leurs longueurs et de leurs moments dipolaires introduisent pour égaler les susceptibilités expérimentales à celles qu'ils calculent une série d'incréments de liaisons.

Tai Han Yang [37] considère que la liaison covalente est assurée par un pseudo ion négatif Θ doublement chargé dont la susceptibilité magnétique constante est indépendante de la nature des atomes liés. Il prend pour base de sa systématique la susceptibilité de l'atome d'oxygène privé de ses deux électrons de valence, calculée théoriquement par W. R. Angus.

$$\chi_{O}^{++} = -3,21.10^{-6}$$

Construction d'une systématique sans facteur extérieur.

L'introduction d'un facteur extérieur, outre qu'elle n'est pas satisfaisante pour l'esprit qui tente une construction se suffisant à elle-même, présente l'inconvénient de faire appel à des nombres connus avec une mauvaise précision (difficultés de mesure dans le cas du chlore liquide, impossibilité de purification du diamant). C'est la raison pour laquelle plusieurs auteurs ont tenté d'éviter cet écueil.

Cabrera et Fahlenbach [38] ont recherché par une autre voie la susceptibilité de l'hydrogène en combinaison. La susceptibilité magnétique d'un alcool de formule $C_nH_{2n+1}OH$ peut s'écrire :

$$\chi_{C_nH_{2n+1}OH} = n\chi_{CH_2} + \chi_H + \chi_{OH}$$

A partir de l'étude des alcools, ils tracent la courbe de la susceptibilité en fonction de n, et l'extrapolation pour $n = 0$ donne la valeur de $(\chi_H + \chi_{OH})$, la différence entre la susceptibilité de l'alcool et de l'hydrocarbure correspondant donne $\chi_H - \chi_{OH}$, les deux grandeurs leur permettant d'attribuer à χ_H la valeur — 2,545, assez différente de la valeur — 2,93 trouvée par Pascal.

Pascal, Pacault et Hoarau [19] ont extrapolé la courbe χ_{CH_2} en fonction du nombre de carbone n du carbure saturé pour la valeur $n = 0$ qui correspond à la susceptibilité de H_2 en combinaison.

Une remarque s'impose cependant. Les composés ramifiés présentent systématiquement un excès de diamagnétisme par rapport aux composés normaux. La différence ainsi obtenue n'est pas donnée par application de la loi d'additivité, mais pour la comparaison directe de la susceptibilité mesurée de corps isomères. Elle est de l'ordre de $\lambda_{CH_3} = -0,85.10^{-6}$ par ramification supplémentaire donc supérieure aux erreurs d'expérience surtout dans le cas de plusieurs ramifications. Cette exaltation est attribuée à la présence même du groupement CH_3, en accord avec

les résultats obtenus en chimie théorique par MAYOT, BERTHIER et PULMAN [40].

Le calcul des susceptibilités atomiques se fait alors de la manière suivante :

a) Calcul de χ_H. La susceptibilité moléculaire d'un hydrocarbure saturé normal C_nH_{2n+2} peut s'écrire :

$$K_M = n\chi_{CH_2} + 2\chi_H + 2\lambda_{CH_3} \text{ d'où } \chi_H$$

La moyenne des χ_H ainsi obtenus pour les hydrocarbures saturés linéaires a donné $\chi_H = -2.10^{-6}$.

b) Calcul de χ_C; On a immédiatement :

$$\chi_C = \chi_{CH_2} - 2\chi_H = -7{,}4.10^{-6}$$

c) Calcul de χ_O. On a pour un alcool primaire :

$$\chi_M = n\chi_{CH_2} + 2\chi_H + \lambda_{CH_3} + \chi_O \text{ d'où } \chi_O = -5{,}3.10^{-6}.$$

Les valeurs ainsi obtenues sont réunies dans le tableau VIII où l'on peut remarquer l'équivalence entre les susceptibilités déterminées par voie directe et indirecte.

Donnons quelques exemples qui montrent la manière dont furent calculées les susceptibilités du tableau X (*).

	K calculé par la systématique de PASCAL, PACAULT et HOARAU [19, 22].	
Hexane	6 C	44,4
	14 H	28
	2 λ CH_3	1,7
		74,1
	— K expérimental : 74,0	
Éther	4 C	29,6
	10 H	20
	O	5,3
	2 λ CH_3	1,7
		56,6
	— K expérimental : 55,05	
Sulfure de méthyle	2 C	14,8
	6 H	12
	S	16,9
	2 λ CH_3	1,7
		45,4
	— K expérimental : 44,9	

b) *Deuxième phase.*

La deuxième phase de l'évolution d'une loi d'additivité est la « période de malaise » où sont introduits les incréments caractéristiques de l'influence structurale.

Si la règle d'additivité est appliquée aux composés monoéthyléniques par exemple, la susceptibilité calculée est toujours supérieure, en valeur absolue, à celle mesurée, et il faut introduire un incrément caractéristique de la double liaison éthylénique $\chi = +5{,}45.10^{-6}$.

La loi d'additivité se vérifie assez bien encore pour les composés à électrons π localisés, à condition de tenir compte dans le calcul de la susceptibilité d'un incrément de structure relatif à cette liaison particulière (*).

Ces principaux incréments, très nombreux dans le système de PASCAL sont dans la systématique de PASCAL, PACAULT et HOARAU :

TABLEAU IX

Susceptibilités magnétiques des incréments structuraux ($\chi.10^6$).

Accident Structural	*Incrément.*	
Double liaison	+ 5,5	[35]
Triple liaison	+ 0,8	[1]
λCH_3	— 0,83	[35]
Allénique	— 5	[53]
Benzène	+ 15,1	[35]

Le nombre de ces incréments n'est naturellement pas limité puisque pour chaque nouvelle structure : cycles saturés, cycles aromatiques, liaisons multiples entre hétéro-atomes, il faudra en déterminer un.

Pour que la loi d'additivité ne perde pas toute signification l'attitude à prendre est alors la suivante.

Des incréments seront déterminés pour les accidents de structure rencontrés dans un grand nombre de composés — liaisons éthyléniques, acétylénique, carbylamine, cycle benzénique, etc... (tableau XI) mais il est inutile de le faire pour les composés uniques — cycle de la pyridine, de la pipérazine, etc... — pour lesquels la systématique se ramènerait alors à une table de constantes.

Pour que la systématique garde son rôle utilitaire, elle doit s'appliquer au plus grand nombre de composés possible avec le minimum d'incréments.

Dans ces conditions une systématique magnétochimique est utilisable à deux fins.

Elle permet de calculer à priori la susceptibilité moléculaire de composés à électrons σ et π localisés ou faiblement délocalisés à condition que les composés ayant un accident de structure donné (dérivés éthyléniques, benzéniques, etc...) soient suffisamment nombreux pour justifier la détermination de l'incrément de cet accident de structure.

Ce calcul sera commode pour apprécier le diamagnétisme des composés paramagnétiques ou des

(*) Les résultats suivants sont donnés au facteur ($-\chi.10^6$) près.

(*) On remarquera qu'un premier avantage de la systématique théorique est d'éviter cet écueil puisque les liaisons multiples à électrons localisés ont des susceptibilités directement calculables en tenant simplement compte de l'hybridation des orbitales de la longueur de la liaison et du plan modal de la densité électronique.

composés à liaisons totalement délocalisées comme les métaux par exemple.

— Une systématique permet, en outre, d'interpréter en terme de structure les différences enregistrées entre les susceptibilités mesurées et calculées et nous verrons que la systématique théorique permet alors de préciser souvent la raison structurale de ces différences.

C. — Comparaison entre les systématiques théorique et expérimentale.

a) *Étude des composés à liaisons localisées non cycliques.*

Les diverses systématiques expérimentales et théoriques ne procédant pas selon le même proces-

TABLEAU X

Susceptibilité magnétique de corps non cycliques à liaisons localisées ($-\chi.10^6$)

	$\chi_{calc.}$	e %	$\chi_{mes.}$	$\chi_{N.S}$	e %
Carbures					
n-hexane	73,10	— 1,6	74,3	74,06	— 0,3
n-heptane	84,35	— 0,9	85,2	85,5	— 0,4
hexène	66,90	+ 1,8	65,7	63,75	— 0,8
diméthyl-2-4 hexane	89,6	+ 1,2	88,5	88,25	— 0,3
heptine 1	76,50	— 1,4	77,6	76,65	— 1,2
heptine 2	77,05	+ 0,9	76,3	77,5	+ 1,5
n-butylallène	71,86	— 2,2	73,5		
Amine					
n-butylamine	59,09	+ 0,3	58,9	58,85	0
n-amylamine	70,44	+ 1,5	69,4	70,21	+ 1,2
Alcool					
méthanol	22,01	+ 0,5	21,9	21,55	+ 1,6
éthanol	33,36	— 1,0	33,7	32,91	+ 2,3
Éther					
éthylique	56,40	+ 2,4	55,05	56,6	+ 2,7
isoamylique	124,5	+ 3,1	128,6	126,46	— 1,6
Nitriles					
acétonitrile	26,94	— 2,4	27,6	27,75	+ 0,5
propionitrile	38,29	— 1,3	38,8	39,11	+ 0,8
Sulfures					
sulfure de méthyle	45,43	+ 1,2	44,9	44,6	— 0,7
sulfure d'éthyle	68,13	+ 0,0	68,1	67,32	— 1,1
disulfure d'éthyle	84,59	+ 1,2	83,66	83,44	— 0,2
propane thiol	60,33	+ 3,1	58,48	55,11	— 5,8
butane thiol	71,68	+ 2,1	70,20	66,47	— 5,3
Halogénures					
chlorure de *n*-butyle	63,79	— 3,9	66,4	66,35	+ 0,1
chlorure d'isoamyle	75,14	— 4,5	78,7	77,75	— 1,3
bromure d'éthyle	51,79	— 2,8	53,3	53,25	+ 0,1
bromure de *n*-propyle	63,14	— 2,7	64,9	64,65	— 0,4
bromure de *n*-butyle	74,49	— 1,3	75,5	76,05	+ 0,7
bromure d'isoamyle	85,84	— 3,1	88,6	87,45	— 1,3
iodure d'éthyle	68,04	— 0,2	68,2	68,85	+ 0,9
iodure de *n*-propyl	79,39	— 1,3	80,45	80,25	— 0,2
iodure de *n*-butyl	90,74	— 1,2	91,8	91,65	— 0,2
Silicones					
méthyl di-éthoxy silane	96,73	+ 3,9	92,99	92,9	0
diméthyl di-éthoxy silane	108,06	+ 3,2	104,6	104,26	— 0,3
Cétones					
méthyl éthylcétone	51,26	+ 11	46,08	46,3	+ 0,5
diéthylcétone	62,60	+ 9	57,32	57,7	+ 0,7

sus (*), ne sont comparables que par leur application à des molécules dont on connaît la valeur numérique de la susceptibilité. Dans le tableau X nous comparons la systématique théorique et la systématique expérimentale de Pascal, Pacault et Hoarau, avec les données expérimentales.

Nous avons porté :

1) La nature du composé,
2) Le composé;
3) La valeur de la susceptibilité calculée à l'aide de la systématique théorique χ_{calc};
4) L'erreur en % de cette valeur par rapport à la donnée expérimentale;
5) Les données expérimentales χ_{mes};
6) La valeur calculée à l'aide de la systématique de Pascal, Pacault et Hoarau χN.S.;
7) Son erreur en % par rapport aux données expérimentales.

Pour ne pas alourdir le tableau on a choisi quelques dérivés de chaque série, mais on peut vérifier que les conclusions restent valables quels que soient les composés.

On constate que les systématiques expérimentales permettent de calculer les susceptibilités moléculaires avec une précision souvent supérieure à 2 %.

La systématique théorique conduit également à un calcul correct des susceptibilités, sauf pour les cétones (**).

Elle a sur les précédentes l'avantage de permettre le calcul des dérivés à liaisons multiples localisées entre homo ou hétéroatomes sans le secours d'incrément.

En effet, la variation du diamagnétisme liée aux liaisons multiples s'explique désormais par la modification des orbitales atomiques lorsqu'on considère successivement des dérivés saturés et insaturés.

b) *Étude des composés cycliques à liaisons localisées.*

Quelle que soit la systématique les difficultés commencent avec ces composés. On constatera dans le tableau XI que la plupart de ces cycles ne sont pas réductibles à une chaîne polyméthylénique et l'écart entre l'expérience et la théorie peut être pris pour mesure de ce caractère particulier.

Les systématiques expérimentales le constatent, la systématique théorique peut être avantageusement utilisée pour préciser cette nouvelle structure en ajustant convenablement les paramètres pour amener en coïncidence les susceptibilités expérimentales et théoriques.

1. *Étude des hydrocarbures cycliques.*

Nous avons calculé la susceptibilité magnétique des hydrocarbures cycliques sous tension (cyclopropane et cyclobutane) à l'aide des fonctions d'onde mises au point par Coulson et Moffit [42]. Nous n'avons pas retrouvé l'incrément paramagnétique entrevu par Pascal [43] et vérifié par Farquharson et Sastri [44], mais un incrément diamagnétigne du même ordre de grandeur que le précédent, semblant ainsi confirmer le résultat obtenu par Lacher [45]. Ce résultat inattendu nous a amené à effectuer quelques mesures magnétiques relatives aux hydrocarbures cycliques. Elles ont été effectuées à l'aide d'une balance de Pascal selon la méthode de Gouy :

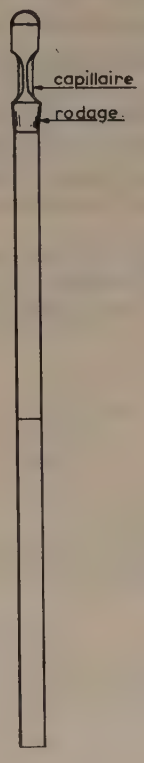


Fig. 1.

(*) Le découpage différent de ces deux systématiques conduit aux valeurs respectives suivantes des liaisons C — H et C — C, les valeurs de χ_{CH_2} étant, comme nous l'avons dit, différemment choisies dans les systématiques expérimentales. La valeur calculée théoriquement est particulièrement bonne.

	Systématique de Pascal, Pacault et Hoarau	Systématique théorique
	—	—
CH_2	11,36	11,35
C — H	3,85	4,05
C — C	3,7	3,25

(**) La forte polarité de cette liaison dont on ne peut tenir compte dans le calcul pourrait en être la cause : Les fonctions orbitales sont assez mal connues par suite de l'arbitraire dans le choix du paramètre λ, aussi bien pour les électrons σ que pour les électrons π.

— dans un tube scellé pour le cyclopropane et le cyclopentane;

— dans un tube d'un type nouveau pour les cyclohexane, -heptane, -octane et leurs dérivés.

Les avantages présentés par le tube (fig. 1) sont :

— la mesure de la densité du produit est obtenue avec une bonne précision grâce à son capillaire;

— il n'est pas nécessaire de tenir compte de la tension de vapeur du produit en raison de la position de celui-ci dans l'électroaimant;

— l'éloignement du rodage et du capillaire de l'entrefer de l'électroaimant est tel qu'il n'y a pas d'augmentation de la force sur le tube vide.

Les mesures relatives aux dérivés du cyclopropane ont été effectuées sur une balance de Weiss selon la méthode de Faraday.

Nous n'avons pu vérifier notre calcul par des mesures sur le cyclobutane ce dernier ainsi que ses dérivés ne pouvant être obtenu aisément.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau XI.

— Colonne 1 : nom du composé.

— Colonne 2 : susceptibilité mesurée.

— Colonne 3 : susceptibilité calculée.

— Colonne 4 : susceptibilitée trouvée dans le bibliographie.

— Colonne 5 : susceptibilité calculée à l'aide de la systématique de Pascal, Pacault et Hoarau.

— Colonne 6 : écart Δ entre la susceptibilité mesurée et celle trouvée par la systématique.

Le résultat expérimental confirme le résultat théorique, la tension dans un cycle provoque une augmentation du diamagnétisme.

saturés. Nous avons repris ce travail afin de le compléter.

Nos résultats sont groupés dans le tableau XII avec les mêmes caractéristiques que pour le tableau précédent.

On peut remarquer que les cycles en C_5 ont une susceptibilité comparable à celles calulées par les systématiques, tandis que les cycles en C_6 ont une susceptibilité nettement inférieure à celles calculées, et elle est d'autant plus faible qu'il y a plus d'atome d'oxygène dans le cycle.

TABLEAU XII

Susceptibilité magnétique des composés hétérocycliques (— $\chi.10^6$).

Composé	χ_M	χ_{th}	$\chi_{bibliographique}$	$\chi_{syst.}$	Δ
Tétrahydrofuranne ..	51,0	51,0	51,0 (47)	50,9	+ 0,1
Tétrahydropyranne ..	60,3	62,80	—	62,3	— 2
Dioxane	51,5	54,40	51,1 (47)	56,2	— 4,7
Pyridine	62,3	65,12	64,20 (47)	63,6	— 1,3
Morpholine	55	60,77	55 (47)	57,5	— 2,5

La diffraction électronique (6) a montré que l'angle $\widehat{COC} = 116°$ du dioxane était supérieur à l'angle $\widehat{OCC}$ voisin de 109° 28′ dans cette même molécule.

Nous avons calculé la susceptibilité magnétique de la molécule de dioxane en prenant une hybridation trigonale de l'atome d'oxygène. Les doublets libres ne sont plus identiques, l'un est une orbitale *p* pure, perpendiculaire au plan formé par les deux liaisons CO, tandis que l'autre est une orbitale hybride trigonale. Dans ces conditions la susceptibilité calculée de la molécule de dioxane devient :

$$\chi_M = -55{,}2$$

TABLEAU XI

Susceptibilité magnétique des hydrocarbures cycliques et de leurs dérivés — $\chi.10^6$.

Composé	χ_M	χ_{th}	$\chi_{bibliographique}$	$\chi_{syst.}$	Δ
Cyclopropane	38,0	37,1	39,9 (45)	34,2	— 3,8
Acide cyclopropane carboxylique	54,8	—	45,33 (44)	49,4	— 5,4
Acide méthyl cyclopropane carboxylique	65,6	—	—	61,7	— 3,9
Méthyl cyclopropyl cétone	57,4	—	—	51,5	— 5,9
Cyclobutane	—	48,4	—	—	—
Cyclopentane	59,6	56,7	59,0 (43)	57,0	— 2,2
Cyclohexane	66,2	68,1	66,1 (46)	68,4	+ 2,2
Cyclohexanol	73,2	73,7	73,4 (46)	73,7	+ 0,5
Cyclohexène	58,8	58,7		58,9	+ 0,1
Cycloheptane	78,9	79,4		79,8	+ 0,9
Cyclooctane	89,6	90,7		91,2	+ 1,6

2. *Étude des composés hétérocycliques saturés.*

Pacault (47) avait remarqué une certaine anomalie dans la susceptibilité magnétique des hétérocycles

Cette variation d'hybridation de l'atome d'oxygène rapproche les résultats théoriques et expérimentaux mais n'est pas suffisante pour rendre compte de celui-ci. Une amorce de liaison entre les

doublets devenus p pur des deux atomes d'oxygène serait-elle responsable de ce désaccord?

c) *Calcul de la susceptibilité magnétique de certains corps simples.*

Nous avons calculé la susceptibilité magnétique de trois corps simples : l'azote, l'eau et l'ammoniac-car ces corps présentent divers intérêts, notamment

	1	2	3	ε_2	ε_3	δ_2	δ_3
(I) Fonction de Abbott et Bolton ..	6,44597	— 0,45764	— 0,39226	1	1	1	1
(II) Fonction de Scherr	0,503961	— 1,52818	— 0,36892	1	1	1	1
(III) Hybridation diagonale	1	1	1	0	1	1	0

celui d'être des corps minéraux de faible poids moléculaire ne possédant pas d'atomes de carbone.

1. *Susceptibilité magnétique de la molécule d'azote.*

Le calcul de la susceptibilité magnétique de la molécule d'azote a déjà été effectué par Bonet et Buskovitch [48] selon la méthode de van Vleck-Franck [49].

a) *Choix des fonctions orbitales.*

Deux séries de fonctions orbitales ont été déterminées pour la molécule d'azote. La première série est celle de G. W. Scherr [50], déterminée par minimisation de l'énergie de la molécule. La deuxième a été déterminée par J. A. Abbott et H. C. Bolton [51] en ajustant les polarisabilités électriques; pour ces auteurs la longueur de liaison des électrons π a été prise comme paramètre et trouvée égale à $\rho = 0{,}76$ Å.

Ces divers auteurs ont hybridé les électrons $1s$ mais dans un rapport si faible que nous avons recombiné les déterminants afin de ne pas en tenir compte.

Nous avons fait le calcul en supposant les atomes reliés par une liaison σ d'un type digonal, deux liaisons π du type acétylénique, et possédant chacun un doublet libre digonal.

Avec ces divers types de fonctions orbitales, les quatorze électrons de la molécule d'azote peuvent ainsi se répartir sur les sept orbitales suivantes :

1° 2 orbitales atomiques $1s$ ne participant pas à la liaison.

2° 1 orbitale liante symétrique du type σ_g.

$$\psi_1 = N_1 [(s_a + \alpha_1 p_a) + (s_b + \alpha_1 p_b)]$$

3° 1 orbitale anti-liante symétrique du type σ_g.

$$\psi_2 = N_2[\varepsilon_2(s_a + \alpha_2 p_a) + \delta_2(s_b + \alpha_2 p_b)]$$

4° 1 orbitale anti-liante antisymétrique du type σ_u.

$$\psi_3 = N_3[(\varepsilon_3(s_a + \alpha_3 p_a) - \delta_3(s_b + \alpha_3 p_b)]$$

5° 2 orbitales liantes dégénérées du type π_u.

$$\psi = N_4(\pi_{v,a} + \pi_{v,b}) \quad \text{avec} \quad (v = x \text{ ou } y)$$

Les orbitales atomiques $1s$, $2s$, $2p$ et π sont celles de J. C. Slater [52] relatives aux noyaux d'azote A et B.

Nous avons 3 groupes de valeurs de α, ε, δ correspondant aux diverses fonctions :

Les calculs ont été effectués pour la distance internucléaire réelle :

$$\rho_{N_2} = 1{,}094 \text{ Å}$$

Seulement dans le cas de la fonction d'Abbott et Bolton [51] la distance relative aux électrons π a été prise égale à :

$$\rho_{N_2} = 0{,}76 \text{ Å}$$

b) *Calcul du centre de gravité électronique.*

Le calcul du centre de gravité électronique est effectué comme pour les liaisons simples dans le cas des orbitales I, II, IV et V. Seule l'orbitale III se singularise par un plan nodal vertical perpendiculaire à l'axe de liaison, dont on peut tenir compte.

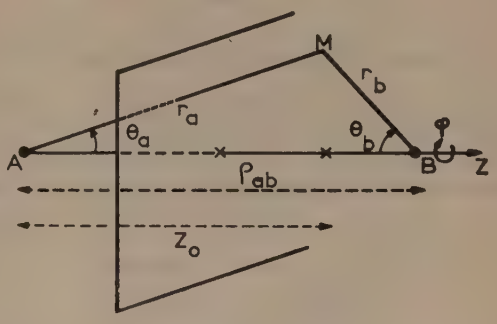


Fig. 2.

c) *Résultats numériques.*

Les résultats du calcul pour diverses orbitales sont groupés dans le tableau XVII.

Les résultats sont pour la molécule d'azote :

— 13,71 pour le groupe d'orbitales I (Abbott et Bolton) [51].

— 13,73 pour le groupe d'orbitales II [Scherr [50]].

— 11,54 pour le groupe III (hybridation digonale).

TABLEAU XVII

Susceptibilité magnétiques des diverses orbitales de l'azote. Valeurs molaires 10^6. Liaisons à deux électrons.

Orbitale	$-\chi^L_{xx}$	$+\chi^L_{yy}$	$+\chi^+_{yy}$	$-\chi^+_{xx}$	$-\chi_{xx}$	$-\chi_{yy}$	$-\chi_{zz}$	$-\bar{\chi}$
$1s$	0,11	0,11	0	0	0,11	0,11	0,11	0,11
I_1	3,22	3,22	0,68	0,68	2,54	2,54	1,96	2,34
I_2	7,97	7,97	2,43	2,43	5,54	5,54	3,57	4,88
I_3	3,86	3,86	0,82	0,82	3,04	3,04	2,09	2,72
I_4	1,86	2,22	0,19	0,03	1,67	2,19	1,62	1,83
II_1	2,62	2,62	0,13	0,13	2,50	2,50	3,20	2,73
II_2	8,99	8,99	4,85	4,85	4,14	4,14	2,39	3,55
II_3	3,93	3,93	0,88	0,88	3,05	3,05	2,07	2,73
II et III_4	3,61	4,00	1,23	0,97	2,38	3,03	1,64	2,35
III_1	2,10	2,10	0,21	0,21	1,89	1,89	2,77	2,18
III_2 et $_3$	2,14	2,14	0,06	0,06	2,07	2,07	2,50	2,22

On peut remarquer la faible variation de la susceptibilité magnétique avec des fonctions orbitales très différentes.

Les chiffres expérimentaux sont pour la molécule d'azote :

— 11,8 [23] — 12,5 [29] — 12,9 [53] [53] — 14,8 [10]
— 14,2 [10] — 11,9 [28]

J. V. Bonnet et A. V. Bushkovitch [48] avaient obtenu la valeur — 24,6.

Les résultats selon la méthode des variations sont donc nettement meilleurs.

Le calcul de la susceptibilité de la molécule d'azote à l'aide de la systématique expérimentale de Pascal, Pacault et Hoarau aurait donné les valeurs suivantes :

$$-13{,}10^{-6}$$

2. *Susceptibilité magnétique de la molécule d'eau.*

Toutes les mesures magnétochimiques effectuées sur des liquides ou des solides sont des mesures relatives. Le corps de référence est l'eau.

La susceptibilité magnétique de l'eau a été mesurée par une méthode absolue [41] et trouvée égale à

$$\chi_{\text{spécifique}} = -0{,}72.10^{-6}$$
$$\chi_{\text{moléculaire}} = -12{,}96.10^{-6}$$

Nous avons cherché à retrouver cette grandeur par le calcul. Le plus simple consistait à admettre que l'eau était formée de deux liaisons O — H et deux doublets libres en hybridation tétraédrique, cette hypothèse nous conduit à :

Susceptibilité de la paire 1s	0,08
2 doublets tétraédriques 2.1,78	3,56
2 liaisons O — H tétraédriques 2.3,34	6,68
$-\chi_M =$	10,32

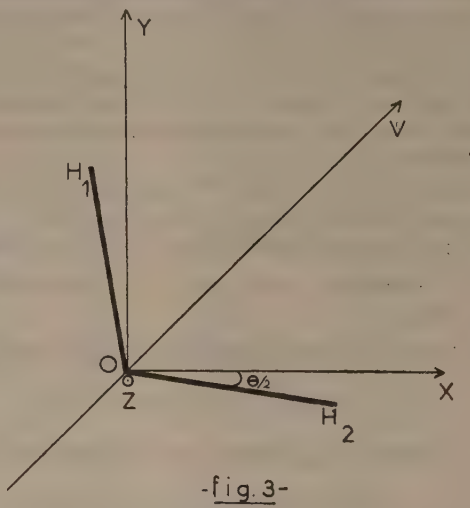
Cette valeur est voisine de la valeur expérimentale, mais l'erreur relative est nettement inhabituelle. Cet écart ne doit cependant pas surprendre puisque la susceptibilité de l'eau calculée à l'aide de la systématique de Pascal, Pacault et Hoarau conduit au résultat :

$$-9{,}3.10^{-6}$$

Nous pouvons imaginer que ce désaccord s'explique par le fait que l'angle $\widehat{HOH}$ est de 104° 31′ [55] et non de 109° 28′, mais cette explication s'est montrée insuffisante et il a fallu adopter les fonctions atomiques de Coulson et Duncanson [39] pour rendre compte de la susceptibilité magnétique de l'eau.

a) *Coefficient d'hybridation en fonction de l'angle de liaison.*

Considérons un trièdre trirectangle dont l'origine est au centre de l'atome d'oxygène; soit Ox, Oy, Oz les directions des orbitales $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$; soit OH_1



-fig. 3-

et OH_2 les directions de liaisons supposées dans le plan yOx. Appelons $\theta/2$ l'angle $\widehat{xOH_2}$.

Si μ est le coefficient d'hybridation entre les

orbitales $2s$ et $2p$ nous avons les orbitales selon OH_1 et OH_2 déterminées par les relations :

$$\psi OH_1 : s + \mu(p_y \cos \theta/2 - p_x \sin \theta/2)$$
$$\psi OH_2 : s + \mu(-p_y \sin \theta/2 + p_x \cos \theta/2)$$

Le coefficient d'orthogonalité entre ces deux orbitales impose :

$$1 + \mu^2(-2 \cos \theta/2 \sin \theta/2) = 0$$

soit

$$\mu^2 = \frac{1}{\sin \theta}$$

L'orbitale atomique intervenant dans la fonction ψ_0 de la liaison OH s'écrit donc :

$$\psi_0 = l(s + \mu p) \quad \text{avec} \quad \mu^2 = \frac{1}{\sin \theta}$$

Dans notre exemple, nous avons :

$$\theta = 104°31' - 90° = 14°31'$$

Considérons le plan bissecteur de la molécule d'eau, les deux orbitales atomiques s'orientant dans ce plan symétriquement seront, si α est le coefficient d'hybridation et kp_z la composante donnée par l'orbitale $2p_z$ dans cette direction.

$$s + \alpha\left(-\frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y + kp_z\right)$$
$$s + \alpha\left(-\frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y - kp_z\right)$$

L'orthogonalité entre des deux fonctions impose :

$$1 + \alpha^2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - k^2\right) = 0$$

et avec les orbitales de l'autre plan :

$$1 + \alpha\mu\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\theta}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \frac{\theta}{2} + 0\right) = 0$$

d'où les équations :

$$1 + \alpha^2(1 - k^2) = 0$$
$$1 + \frac{\alpha\mu}{\sqrt{2}}\left(\sin \frac{\theta}{2} - \cos \frac{\theta}{2}\right) = 0$$

on tire :

$$\alpha = \frac{2\sqrt{\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}}}{1 - \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}}$$

et

$$k = \left(\frac{1 + \alpha^2}{\alpha^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1 + \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}}{2\sqrt{\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}}}$$

Si nous nous plaçons dans la direction u d'un doublet, nous avons :

$$up_u = -\frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y + kp_z$$

avec

$$u^2 = 1 + \frac{\left(1 + \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}\right)^2}{4 \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}}$$

Le coefficient d'hybridation est :

$$\nu^2 = u^2\alpha^2 = \frac{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2} + 6 \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}}{\left(1 - \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}\right)^2}$$

Remarque. — Si nous faisons $\theta = 0$, nous obtenons $\mu = \infty$ ce qui signifie que les deux orbitales p_x et p_y sont orthogonales sans être hybridées, dans ces conditions le coefficient $\nu^2 = 1$; les deux autres orbitales ont donc une hybridation imposée : l'hybridation digonale.

b) *Calcul de la susceptibilité magnétique de la molécule d'eau en fonction de l'angle* $\widehat{HOH}$.

Il est possible de calculer la susceptibilité magnétique en fonction du coefficient d'hybridation atomique, donc en fonction de l'angle $\widehat{OHO}$, ou de l'angle θ, nous obtenons en opérant ainsi :

$\theta =$	0°	5°	14°31′	19°28′	90°
$\chi =$	11,29	10,48	10,21	10,02	9,78

On voit que la susceptibilité moléculaire de l'eau varie peu avec l'angle $\widehat{HOH}$, et qu'on ne peut expliquer le désaccord expérience — calcul par des variations de l'hybridation.

Si nous avons des variations importantes de la susceptibilité d'une liaison avec le coefficient d'hybridation, nous avons compensation par variation des autres susceptibilité de telle sorte que la susceptibilité moléculaire varie très peu (15 % environ). Cette constance relative justifie partiellement l'emploi des systématiques expérimentales.

c) *Calcul de la susceptibilité magnétique de la molécule d'eau en utilisant les fonctions atomiques de Coulson et Duncanson* [39].

Les fonctions atomiques de Coulson et Duncanson [39] se différencient de celles de Slater [52] par le fait que les orbitales $1s$ et $2s$ sont orthogonales et que les charges nucléaires effectives sont légèrement différentes.

Résultats numériques.

Nous avons effectué le calcul pour l'angle observé expérimentalement $\widehat{HOH} = 104^\circ 31'$, et avons obtenu

$$\chi_{M\cdot H_2O} = -12{,}20.10^{-6}$$

La susceptibilité expérimentale étant $-12{,}96.10^{6}$ le résultat est correct à 5,8 %.

3. *Susceptibilité magnétique de la molécule d'ammoniac.*

De même que pour l'eau, nous pouvons calculer la susceptibilité magnétique de l'ammoniac en l'assimilant à trois liaisons N — H tétraédriques et un doublet tétraédrique identique à celui des amines; ce qui donne :

1 paire électrons 1*s*	0,10
1 doublet tétraédrique	2,34
3 liaisons N — H tétraédriques	10,89
	14,33

toujours en accord avec le résultat de la systématique de Pascal, Pacault et Hoarau : — 12,4.

La susceptibilité expérimentale déterminée par Pascal ([20]) est — 18,24.

Comme pour l'eau, nous obtenons un résultat assez éloigné; nous allons déterminer des coefficients d'hybridation rendant compte de l'angle

$$\widehat{HNH} = 107^\circ\ ([55])$$

et utiliser les orbitales atomiques de Coulson et Duncanson ([56]).

a) *Calcul des coefficients d'hybridation.*

Les orbitales dans le plan xOy sont de la forme :

$$\psi_1 = s + \alpha\left(p_y \cos\frac{\theta}{2} - p_x \sin\frac{\theta}{2}\right)$$

$$\psi_2 = s + \alpha\left(-p_y \sin\frac{\theta}{2} + p_x \cos\frac{\theta}{2}\right)$$

L'orthogonalité nous donne :

$$\alpha^2 = \frac{1}{\sin\theta}$$

Les fonctions dans le plan bissecteur sont :

$$\psi_3 = s + \nu\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y + kp_z\right)$$

$$\psi_4 = s + \nu\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \lambda p_z\right)$$

Si ψ_3 est la liaison N — H, nous devons avoir :

$$\alpha^2 = \nu^2(1 + k^2).$$

car les trois liaisons N — H sont identiques.

L'orthogonalité $\psi_1\psi_3$ donne :

$$1 + \alpha\nu\left(-\frac{\cos\frac{\theta}{2}}{\sqrt{2}} + \frac{\sin\frac{\theta}{2}}{\sqrt{2}}\right) = 0$$

Dans ces deux relations, nous tirons :

$$\nu = \frac{2\sqrt{\operatorname{tg}\frac{\theta}{2}}}{1 - \operatorname{tg}\frac{\theta}{2}}$$

L'orthogonalité $\psi_3\psi_4$ nous donne :

$$1 + \nu^2(1 - \lambda k) = 0$$

d'où

$$\lambda^2 = \frac{(1 + \nu^2)^2}{\nu^2(\alpha^2 - \nu^2)}$$

Le coefficient d'hybridation dans la direction du doublet sera défini par :

$$u^2 = \nu^2(1 + \lambda^2) = \frac{1 + \nu^2(2 + \alpha^2)}{\alpha^2 - \nu^2}$$

Application. — La fonction atomique de l'azote dans la liaison N — H peut s'écrire :

$$\psi_N = l(s + \alpha p) \qquad \theta = 17^\circ$$

$$\alpha = 1{,}85$$

$$l = 0{,}48$$

La fonction atomique du doublet sera :

$$\psi = v(s + up) \qquad u = 1{,}45 \qquad v = 0{,}57$$

Nous trouvons comme susceptibilité magnétique moléculaire de l'ammoniac

$$\chi_M = 15{,}77.10^{-6}$$

Comme pour l'eau les fonctions d'onde de Coulson-Duncanson ([39]) améliorent l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Dans tous les cas particuliers que nous venons de signaler, la systématique théorique et les systématiques expérimentales donnent à peu près les mêmes résultats, ils sont corrects dans le cas de la molécule d'azote, incorrects dans le cas des molécules d'eau et d'ammoniac. L'avantage du calcul est alors de pouvoir rechercher la fonction d'onde rendant compte de la particularité de la molécule envisagée, tandis que les systématiques expérimentales ne font

que constater ce désaccord ou introduisent un incrément arbitraire.

Cependant la systématique théorique ne rend pas parfaitement compte de la susceptibilité magnétique des hétérocycles à 6 atomes et de la double liaison surtout si celle-ci a lieu entre deux atomes différents. Nous avons retrouvé cette difficulté lors de l'application de la méthode des variations au calcul de la susceptibilité de la liaison π légèrement délocalisée de la molécule de benzène ([7]).

D. — Anisotropie magnétique des liaisons localisées.

Un avantage de la systématique théorique sur les systématiques magnétochimiques expérimentales est l'obtention directe des susceptibilités principales k_{ii} des diverses paires d'électrons ou liaisons chimiques. La connaissance de la forme géométrique de la molécule, c'est-à-dire le repérage des diverses paires électroniques par rapport aux axes principaux de cette molécule, permet de calculer ses trois susceptibilités principales K_{ii}. Si la position de la molécule dans sa maille cristalline est connue, il est alors possible de déterminer les susceptibilités principales du cristal χ_{aa} et de les comparer aux valeurs mesurées.

La comparaison entre les susceptibilités principales théoriques et expérimentales doit être un meilleur test de la valeur de la méthode de calcul que la comparaison des suceptibilités moyennes où des compensations sont possibles. Si cette comparaison est favorable, le calcul donnera donc des précisions sur l'infrastructure de la molécule que l'expérience ne peut fournir. Il existe malheureuselent peu de composés à liaisons localisées pour lesquels la mesure des susceptibilités principales ait été faite, ce qui limitera beaucoup le domaine des comparaisons.

a) *L'iode.*

Choix des fonctions orbitales.

Considérons les couches électroniques de l'atome d'iode I ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$; $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$; $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$; $5s^2$, $5p^5$).

Nous supposerons que jusqu'à la couche $4d^{10}$ comprise, les électrons ne participent pas à la liaison devant former la molécule I_2.

Nous supposons en première approximation que les 14 électrons restants forment une liaison σI — I et 6 doublets libres (3 sur chaque atome). Mais il existe trois possibilités de les répartir dans l'espace présentant toutes le même degré de symétrie.

— La liaison σ est due aux électrons p_z qui s'accouplent normalement laissant les doublets dans l'état fondamental atomique $5s^2$, $5p_x$, $5p_y$.

— La liaison σ est due aux électrons s. Les trois doublets libres sont $5p_x$, $5p_y$, $5p_z$.

— Les orbitales $5s$ et $5p$ sont hybridées comme les orbitales $2s$ et $2p$ du carbone, la liaison est alors tétraédrique et les trois doublets libres aussi.

N'ayant aucune donnée géométrique permettant de justifier du choix de l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous avons fait le calcul dans chacun des cas envisagés.

La longueur de la liaison I — I a été prise égale à 2,66 Å.

Susceptibilités magnétiques des divers électrons.

La susceptibilité magnétique des sous-couches électroniques a été déterminée dans le chapitre relatif à la systématique théorique. La somme de leurs susceptibilités est isotrope et égale à $-9{,}57\ 10^{-6}$ uem.

Afin de calculer la susceptibilité magnétique de la molécule d'iode dans les trois cas possibles, nous avons établi les formules donnant celle-ci en supposant que la fonction d'onde de la liaison σ est de la forme :

$$\psi_0 = L(s + \mu p)$$

où μ prend successivement les valeurs 0, $\sqrt{3}$, ∞ avec

$$L^2 = \frac{1}{1 + \mu^2}.$$

— Soit k_l la susceptibilité magnétique parallèlement à l'axe de liaison ou du doublet, k_m la susceptibilité magnétique perpendiculairement à l'axe de liaison. Nous obtenons ainsi pour les divers groupements d'électrons les résultats suivants :

Première hypothèse $\mu = 0$.

	k_l	k_M
Liaison	8,66	13,83
Doublet $5s^2$	14,49	14,49
Doublet $5p_x$ ou $5p_y$	8,69	5,16

Deuxième hypothèse $\mu = \infty$.

	k_l	k_M
Liaison	14,33	20,37
Doublet $5p_x$, $5p_y$, $5p_z$	8,69	5,16

Troisième hypothèse $\mu = \sqrt{3}$.

	k_l	k_M
Liaison	11,16	15,40
Doublet tétraédrique	10,14	11,48

Les susceptibilités moyennes obtenues dans le cas de ces trois hypothèses sont respectivement :

$$-85{,}57.10^{-6} \quad -75{,}56.10^{-6} \quad -99{,}22.10^{-6}$$

La susceptibilité moyenne mesurée est

$$\chi_M = -80{,}5.10^{-6}$$

La meilleure hybridation est donc celle où

$$\mu = 0$$

c'est-à-dire dans le cas où la liaison σ est assurée par les électrons p, les doublets libres étant alors décrits par les orbitales atomiques $5s$, $5p_x$, $5p_y$.

Les susceptibilités principales de la molécule d'iode, calculées à l'aide de ce type d'hybridations sont :

$$K_1 = -77{,}42.10^{-6}$$
$$K_2 = K_3 = -89{,}65.10^{-6}$$
$$K_1 - K_2 = -12{,}23.10^{-6}$$

La mesure des susceptibilités principales d'un monocristal d'iode a montré que dans le solide la molécule ne pouvait pas être considérée comme uniaxe. De Villepin ([25]) a montré qu'il fallait faire intervenir un certain nombre d'interactions. L'anisotropie moyenne trouvée expérimentalement est :

$$K_2 - K_1 \neq K_3 - K_1 = -20{,}82$$

b) *Le soufre.*

1) *Choix de la fonction d'onde.*

La molécule de soufre S_8 a été étudiée du point de vue cristallographique par S. C. Abrahams ([81]) à l'aide des rayons X.

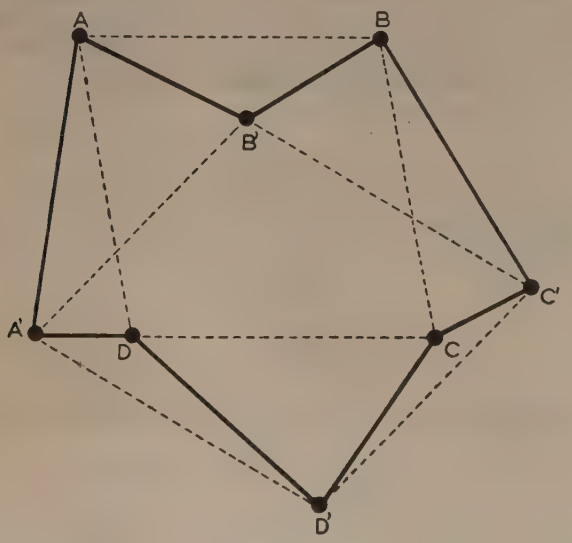


Fig. 4.

Elle se présente sous la forme d'un cycle à huit côtés, dont les sommets ABCD d'une part, et A'B'C'D' d'autre part sont coplanaires. Cette chaîne fermée a ses liaisons et ses axes égaux deux à deux.

Les divers angles $\widehat{SSS}$ obtenus sont :

$$\begin{matrix} 108^\circ\,33' \\ 107^\circ\,04' \\ 107^\circ\,33' \\ 108^\circ\,59' \end{matrix} \qquad \overline{\widehat{SSS}} = 108^\circ\,82'$$

et les longueurs de liaisons S — S :

$$\begin{matrix} 2{,}036 \\ 2{,}037 \\ 2{,}043 \\ 2{,}034 \end{matrix} \qquad \bar{\rho} = 2{,}0375$$

Pour effectuer le calcul de la susceptibilité nous avons en première approximation supposé la molécule symétrique en prennant un angle moyen $\overline{\widehat{SSS}} = 108^\circ\,02'$ et une distance S — S moyenne $\bar{\rho}SS = 2{,}0375$ Å.

Le calcul géométrique simple déjà effectué sur la molécule d'eau permet de calculer le coefficient d'hybridation μ des orbitales $3s$ et $3p$ rendant compte de l'angle des liaisons SS de $108^\circ\,02'$.

$$\mu = 1{,}79730$$

et le coefficient d'hybridation μ' des doublets libres correspondants :

$$\mu' = 1{,}671363$$

2) *Susceptibilité des divers électrons.*

La susceptibilité magnétique des sous-couches électroniques a été calculée et présentée dans le premier chapitre relatif à la systématique théorique.

Sa contribution moléculaire est isotrope et égale à $-0{,}89.10^{-6}$ u e m. par atome de soufre.

La susceptibilité des doublets libres et de la liaison σSS ne présente aucune difficulté importante :

	k_l	k_m
Liaison S — S	4,84	5,52
Doublet libre	4,74	5,34

3) *Susceptibilité moléculaire de la molécule* S_8.

La molécule S_8 idéalisée possède un axe de symétrie quaternaire perpendiculaire au plan moyen de la molécule. Nous supposerons que c'est un axe principal de susceptibilité magnétique que nous appellerons K_3. Dans le plan perpendiculaire à cet axe, les susceptibilités principales K_2 et K_3 seront égales.

Soit α l'angle projetant une liaison σSS sur le plan médian. Des données cristallographiques, nous déduisons :

$$\alpha = 28^\circ\,51'.$$

L'angle des doublets libres α_2 est obtenu à l'aide du calcul ayant servi à déterminer le coefficient

d'hybridation de l'atome de soufre. Nous trouvons :

$$\alpha_2 = 110^\circ 58'.$$

Les données cristallographiques de la molécule permettent de déterminer les angles de projection de chaque doublet sur le plan moyen :

$$\beta_1 = 84^\circ 20' \qquad \beta_0 = 26^\circ 38'$$

Nous pouvons ainsi déterminer les valeurs suivantes des suceptibilités principales moléculaires K_1, K_2, K_3 :

Les valeurs expérimentales obtenues par De Villepin sont :

$$K_1 = -14{,}7 \quad K_2 = -15{,}4 \quad K_3 = -16{,}8$$

Elles montrent que la molécule de soufre dans sa maille cristalline ne peut pas être considérée comme uniaxe.

Dans les deux cas que nous venons d'envisager, molécules d'iode et de soufre, nous avons montré que la méthode des variations permettait d'obtenir avec une bonne approximation la valeur des susceptibilités magnétiques moyennes.

Susceptibilité moléculaire du soufre ($-\chi.10^6$).

	K_1	$K_2 = K_3$
Sous couche électronique	$8 \times 0{,}89$	$8 \times 0{,}89$
Laison SS	$8k_l \sin^2\alpha + 8k_m \cos^2\alpha$	$4k_1 \cos^2\alpha + 4k_m(1 - \sin^2\alpha)$
Doublet libre (type 1)	$8k_l \sin^2\beta_1 + 8k_m \cos^2\beta_1$	$4k_1 \cos^2\beta_1 + 8k_m(1 + \sin^2\beta_1)$
Doublet libre (type 2)	$8k_l \sin^2\beta_2 + 8k_m \cos^2\beta_2$	$4k_1 \cos^2\beta_2 + 8k_m(1 + \sin^2\beta_2)$
	129,7	132,6

Soit pour un seul atome de soufre :

$$K_1 = 16{,}2.10^{-6} \text{ uem}$$
$$K_2 = K_3 = -16{,}6.10^{-6} \text{ uem}$$

Les valeurs obtenues pour les anisotropies sont correctes quant à leurs signes mais elles sont sous estimées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Gans et B. Mrowka. — *Königsberger Gelehrte Gesselschafts*, 1935, **12**, 1, 30.
(2) J. Guy et J. Tillieu. — *C. R.*, 1954, **239**, 1203; 1954, **239**, 1283; 1955, **240**, 1402; 1956, **242**, 1279; 1956, **242**, 1436.
(3) P. Pascal. — *Ann. Chim et Phys.*, 1910, **19**, 5; 1913, **24**, 218; 1912, **25**, 289.
(4) J. Tillieu. — *Thèse*, Paris, 1956; *Ann. Phys.*, 1957, **2**, 631.
(5) J. Guy et J. Tillieu. — *J. phys et rad.* 1955, **16**, 801. J. Tillieu, J. Guy et J. Baudet. — *J. phys et rad.* 1957, **13**, 455.
(6) G. W. Wheland. — *The theory of resonance*, pp. 716-752.
(7) J. Baudet, J. Guy et J. Tillieu. — *J. phys et rad.* 1960. **21**, 600.
(8) J. W. Henrichsen. — *Wied. Ann.*, 1833, **34**, 186.
(9) V. I. Vaidyanathan. — *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 512; *Ind. J. Phys.*, 1927, **2**, 135; *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 389; 1930, **35**, 1648.
(10) F. Bitter. *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1648; 1929, **33**, 389.
(11) B. Cabrera et H. Fahlenbach. *Z. phys.*, 1933, **85**, 568.
(12) S. S. Bhatnagar, N. G. Mitra et G. D. Tuli. — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 449.
(13) F. W Gray et J. H. Cruickshank. — *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 1491.
(14) D. B. Woodbridge. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 672.
(15) S. S. Bhatnagar et N. G. Mitra. — *J. Indian Chem. Soc.*, 1936, **13**, 329.
(16) J. Farquharson et M. V. C. Sastri. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1472.
(17) W. R. Angus et W. H. Hill. — *Trans. Faraday Soc.*, 1943, **39**, 185.
(18) S. Brœrsma. — *Thèse*, Édit. Martinus Nijhoff S. Cravenhage (Hollande).
(19) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau. *C. R.*, 1951, **233**, 1078.
(20) P. Pascal. — *Bull. Soc. chim.*, 1910, **7**, 17.
(21) S. C. Abrahams. — *Acta crystallogr.*, 1955, **8**, 661.
(22) A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau. — *Cahiers de Phys.*, 1953, **43**, 54.
(23) A. P. Wills et L. G. Hector. — *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 209. L. G. Hector. — *Phys. Rev.*, 1924, **24**, 418.
(24) T. Sone. — *Phil. Mag.*, 1920, **39**, 305.
(25) J. de Villepin. — *Thèse*, à paraître, Paris, 1961.
(26) M. Owen. — *Ann. Phys.*, 1912, **37**, 627.
(27) K. Honda. — *Ann. Phys.*, 1910, **32**, 1027.
(28) G. G. Havens. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 992.
(29) G. W. Hammar. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1926, **12**, 594.
(30) H. François et J. Hoarau. — *C. R.*, 1955, **240**, 1220.
(31) P. Pascal. — *C. R.*, 1909, **148**, 413.
(32) S. S. Bhatnagar et C. L. Lakra. — *Ind. J. phys.*, 1933, **8**, 43.
(33) S. R. Rao et S. T. Venkataramia. — *Curr. Sci.*, 1945, **14**, 195.
(34) J. Joussot-Dubien. — *Cahiers de Phys.*, 1956, **60**, 75.
(35) R. Perceau. — *Thèse*, à paraître.
(36) A. Pacault. — *La revue scientifique.*, 1948, **86**, 38.
(37) Tai Yan Yang. — *J. Chem. Phys.* 1951. **19**. 647.
(38) B. Cabrera et H. Fahlenbach. — *Ann. Soc. Fis. Quim.*, 1934, **542**, 32.
(39) C. A. Coulson et W. F. Duncanson. — *Proc. Roy. Soc. Edimbourg.*, 1944, **62**, 37.
(40) M. Mayot, G. Berthier et B. Pulman. — *J. phys. et rad.*, 1951, **12**, 652 et 717.

(41) P. W. Selwood. — *Magnetochemistry interscience*, 2e éd.
(42) C. A. Coulson et W. F. Moffit. — *Phil. Mag.*, 1949, (7), **40**, 1, 35.
(43) P. Pascal. — *C. R.*, 1925, **181**, 656.
(44) J. Farquharson et M. V. C. Sastri. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1474.
(45) J. W. Lacher. — *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1797.
(46) J. H. Cruikshank. — *Acta crystallogr.*, 1947, **2**, 65.
(47) A. Pacault. — *Thèse*, Paris, 1946, *Ann. Chim.*, Paris, 1946, (**12**), 527.
(48) J. V. Bonet et A. V. Buskovitch. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 21.
(49) J. H. Van Vleck et A. Franck. — *Proc. Nat. Ac. Sc.* 1937, **33**, 235.
(50) G. W. Scherr. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 569.
(51) J. A. Abbott et H. C. Bolton. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **216**, 477.
(52) J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.
(53) V. I. Vaidyanathan. — *Phil. Mag.*, 1928, **5**, 38.
(54) J. Joussot-Dubien. — *J. chem. Phys.*, 1956, **23**, 198.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*
Dépot légal 1er trimestre 1961. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND A CHARTRES.

Printed in France.

III. — Sur les approximations utilisées dans le calcul des susceptibilités diamagnétiques moléculaires.

A. — Principe de la méthode utilisée.

Lorsque nous pouvons représenter d'une manière acceptable la fonction propre électronique associée à l'état fondamental de la molécule par un simple produit de fonctions monoélectroniques (orbitales), l'usage de la méthode de variation montre que le tenseur des susceptibilités diamagnétiques possède des propriétés d'additivité. Il sera obtenu par la somme de tenseurs partiels monoélectroniques pour lesquels la formule suivante [1] conduit aux composantes principales :

$$-\frac{4mc^2}{e^2}\chi_{uu} = \langle\psi_0|v^2+w^2|\psi_0\rangle + 4\langle\psi_0\left|G_u\frac{\partial}{\partial\varphi_u}\right|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|(\mathbf{grad}\ G_u)^2|\psi_0\rangle. \quad (1)$$

Dans l'expression ci-dessus, ψ_0 représente l'une des orbitales non perturbées et la notation employée est celle de Dirac soit

$$\langle\psi_0|A|\psi_0\rangle = \int \psi_0 A \psi_0 d\tau;$$

par ailleurs u, v, w, $= x$, y ou z tandis que φ_u correspond à l'angle de rotation autour de l'axe Ou; G_u est enfin une fonction réelle à déterminer par une condition de minimum portant sur χ_{uu}.

Dans les diverses applications qui ont été faites des formules précédentes, de bons résultats numériques (avec une erreur relative souvent inférieure à 2 %) ont été obtenus, en prenant simplement pour G_u une fonction approchée de la forme

$$G_u = (v^2+w^2)\,\Phi_u(\varphi_u) = \rho_u^2\,\Phi_u(\varphi_u), \quad (2)$$

à condition de mesurer le rayon vecteur semi-polaire ρ_u en prenant le centre de gravité électronique correspondant à l'orbitale étudiée comme origine pour les variables v et w. De plus, s'il existe des surfaces nodales, il est encore nécessaire de décomposer l'espace total en espaces partiels limités par ces surfaces, l'application des formules (2) devant se faire séparément à l'intérieur de chacun des sous-espaces ainsi définis avec des origines situées aux divers centres de gravité électronique partiels.

Nous allons maintenant transformer la relation (1) en tenant compte de la forme analytique (2) admise pour G_u, de manière à obtenir une expression se prêtant mieux à l'étude de l'influence de la nature de Φ_u sur la précision de l'approximation utilisée. Outre son intérêt général en théorie du diamagnétisme moléculaire, cette étude conduit à d'utiles considérations pour obtenir une solution acceptable dans le cas du noyau benzénique.

B. — Équation déterminant la fonction $\Phi_u(\varphi_u)$.

Une intégration par parties du 2e terme de (1) donne

$$-\frac{4mc^2}{e^2}\chi_{uu} = \langle\psi_0|v^2+w^2|\psi_0\rangle - 2\langle\psi_0\left|\frac{\partial G_u}{\partial\varphi_u}\right|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|(\mathbf{grad}\ G_u)^2|\psi_0\rangle \quad (3)$$

et, en tenant compte de la forme (2) adoptée pour G_u, (3) devient

$$-\frac{4mc^2}{e^2}\chi_{uu} = \langle\psi_0|\rho_u^2|\psi_0\rangle - \langle\psi_0\left|\rho_u^2\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\right|\psi_0\rangle + \langle\psi_0\left|4\rho_u^2\Phi_u^2+\rho_u^2\left(\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\right)^2\right|\psi_0\rangle. \quad (3')$$

A ce stade du calcul, introduisons une fonction nouvelle $F_u(\varphi_u)$, entièrement déterminée à partir des caractéristiques de l'orbitale non perturbée et en dehors de toute approximation portant sur G_u, soit

$$F_u(\varphi_u) = \int \rho_u^3\psi_0^2\,d\rho_u\,du,$$

les limites de l'intégration étant 0 et $+\infty$ pour ρ_u, $-\infty$ et $+\infty$ pour u. Grâce à la fonction F_u, les intégrales figurant dans (3′) peuvent alors être écrites plus simplement :

$$\langle\psi_0|\rho_u^2|\psi_0\rangle = \int \rho_u^3\psi_0^2\,d\rho_u\,du\,d\varphi_u = \int_0^{2\pi} F_u(\varphi_u)\,d\varphi_u \quad (4\text{-}1)$$

$$\langle\psi_0\left|\rho_u^2\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\right|\psi_0\rangle = \int \rho_u^3\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\psi_0^2\,d\rho_u\,du\,d\varphi_u = \int_0^{2\pi} F_u\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\,d\varphi_u \quad (4\text{-}2)$$

$$< \psi_0 \left| 4\rho_u^2 \Phi_u^2 + \rho_u^2 \left(\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\right)^2 \right| \psi_0 >$$
$$= \int \rho_u^3 \left[4\Phi_u^2 + \left(\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\right)^2 \right] \psi_0^2 \, d\rho_u \, du \, d\varphi_u$$
$$= \int_0^{2\pi} F_u \left[4\Phi_u^2 + \left(\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\right)^2 \right] d\varphi_u. \qquad (4\text{-}3)$$

Une fois ces diverses relations portées dans (3′), on obtient χ_{uu} sous la forme d'une fonctionnelle de Φ_u, soit

$$\chi_{uu} = -\frac{e^2}{4mc^2} \int_0^{2\pi} F_u(\varphi_u) \left[1 + 4\Phi_u^2 - 2\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u} + \left(\frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}\right)^2 \right] d\varphi_u \qquad (5)$$
$$= -\frac{e^2}{4mc^2} \int_0^{2\pi} I(\Phi_u) \, d\varphi_u. \qquad (5')$$

L'extremum de la fonctionnelle considérée est donné par la fonction Φ_u solution de l'équation d'Euler du problème variationnel correspondant, soit

$$\frac{\partial I}{\partial \Phi_u} - \frac{\partial}{\partial \varphi_u} \left[\frac{\partial I}{\partial \frac{d\Phi_u}{d\varphi_u}} \right] = 0.$$

On obtient de cette façon l'équation différentielle suivante, linéaire et du 2e ordre :

$$\frac{d^2\Phi_u}{d\varphi_u} + \frac{d(\text{Log } F_u)}{d\varphi_u} \cdot \frac{d\Phi_u}{d\varphi_u} - 4\Phi_u = \frac{d(\text{Log } F_u)}{d\varphi_u}. \qquad (6)$$

Comme dans tous les problèmes de Mécanique quantique, il convient d'observer des conditions aux limites permettant de sélectionner les solutions acceptables, généralement discrètes, parmi toutes celles possibles et dépendant ici de deux constantes arbitraires d'intégration. L'équation (6) est à coefficients périodiques et à second membre périodique, car F_u comme $(d \text{ Log } F_u/d\varphi_u)$ admettent une période égale à 2π. Or, pour être uniforme, la fonction G_u doit également présenter cette période de 2π et il en est par suite de même pour Φ_u. Dans de telles conditions, il n'existe en général qu'une solution Φ_u répondant à la périodicité imposée (2) et celle-ci pourra théoriquement être atteinte à partir de la solution générale de l'équation avec second membre en décrivant les conditions de périodicité de Φ'_u et de Φ_u : ces deux conditions suffiront à déterminer les valeurs convenables des deux constantes d'intégration.

Lorsque l'unique solution acceptable Φ_u aura été déterminée, l'expression (5) pourra être écrite plus simplement, en tenant compte de (6) et en effectuant quelques intégrations par parties, soit

$$\chi_{uu} = -\frac{e^2}{4mc^2} \int_0^{2\pi} F_u[1 - \Phi'_u] \, d\varphi_u. \qquad (7)$$

Si nous distinguons, ainsi qu'il est usuel, deux termes dans χ_{uu}, l'un de nature diamagnétique (terme de Langevin χ^L_{uu}) et l'autre paramagnétique (terme correctif χ^+_{uu}), nous pouvons en outre remarquer que chacun d'eux apparaît nettement dans l'intégrale précédente :

$$\chi^L_{uu} = -\frac{e^2}{4mc^2} \int_0^{2\pi} F_u \, d\varphi_u \quad \text{et} \quad \chi^+_{uu} = \frac{e^2}{4mc^2} \int_0^{2\pi} F_u \Phi'_u \, d\varphi_u. \qquad (8)$$

C. — Application utilisée pour les orbitales à deux centres.

L'équation (6) vient d'être étudiée dans ses conditions normales d'emploi, c'est-à-dire en supposant connue la fonction $F_u(\varphi_u)$ tandis que Φ_u est à déterminer. Il convient de remarquer maintenant que le problème inverse (Φ_u supposée connue et F_u à déterminer) est beaucoup plus simple car l'équation différentielle à résoudre est alors du premier ordre. Elle peut s'écrire

$$\frac{d(\text{Log } F_u)}{d\varphi_u} = \frac{\Phi''_u - 4\Phi_u}{1 - \Phi'_u} \qquad (9)$$

et la solution apparaît par une quadrature directe, soit,

$$F_u(\varphi_u) = \frac{K}{1 - \Phi'_u} \cdot e^{-4 \int_0^{\varphi} \frac{\Phi_u \, d\varphi_u}{1 - \Phi'_u}} \qquad (10)$$

Lorsque nous supposerons que Φ_u a une certaine forme analytique, nous aurons par suite, grâce à la relation (10), une méthode pour voir si l'hypothèse faite est justifiée ou non : il suffira de comparer, au moins pour certains points, les valeurs de F_u déduites de (10) et de la définition (4).

Par exemple, au cours de l'étude des liaisons qui peuvent être décrites à l'aide d'orbitales ne faisant intervenir effectivement que deux atomes, nous avons jusqu'ici utilisé une approximation de la forme

$$G_u = 2\alpha vw = 2\alpha\rho_u^2 \sin\varphi_u \cos\varphi_u = \alpha\rho_u^2 \sin(2\varphi_u) \qquad (11)$$

ce qui équivaut à poser (α est une constante)

$$\Phi_u = \alpha \sin(2\varphi_u). \qquad (12)$$

L'équation (9) devient dans ces conditions

$$d(\text{Log } F_u) = -\frac{8\alpha \sin(2\varphi_u) \, d\varphi_u}{1 - 2\alpha\cos(2\varphi_u)}$$
$$= -2\frac{d(1 - 2\alpha\cos 2\varphi_u)}{1 - 2\alpha\cos 2\varphi_u}$$

et admet la solution générale relativement simple

$$F_u(\varphi_u) = \frac{K}{(1 - 2\alpha\cos 2\varphi_u)^2}. \qquad (13)$$

On remarquera que la constante K est immédiatement connue à partir de la susceptibilité diamagnétique de LANGEVIN χ^{L}_{uu}, en tenant compte tout simplement de la condition (4-1). Il convient en effet que l'on ait

$$\chi^{L}_{uu} = -\frac{e^2}{4mc^2}\int \rho_u^2\,\psi_0^2\,d\tau = -\frac{e^2}{4mc^2}\int_0^{2\pi} F_u\,d\varphi_u$$
$$= -\frac{e^2}{4mc^2}\,K\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi_u}{(1-2\alpha\cos 2\varphi_u)^2}$$
$$= -\frac{\pi e^2}{2mc^2}\cdot\frac{K}{(1-4\alpha^2)^{3/2}} \qquad (14)$$

d'où

$$K = -\frac{2mc^2}{\pi e^2}(1-4\alpha^2)^{3/2}\chi^{L}_{uu}. \qquad (14')$$

Quant au coefficient α, sa valeur sera telle que χ_{uu} soit minimum. Il y a lieu par suite d'utiliser la formule usuelle déjà indiquée par GANS et MROWKA [3] soit

$$\alpha = \frac{1}{2}\,\frac{\chi^{L}_{v}-\chi^{L}_{w}}{\chi^{L}_{v}+\chi^{L}_{w}} \qquad (15)$$

en posant

$$\chi^{L}_{v} = -\frac{e^2}{4mc^2}\int v^2\,\psi_0^2\,d\tau.$$

On notera encore que les conditions particulières correspondant à l'hypothèse de l'égalité (11) conduisent à un terme correctif paramagnétique tel que

$$\chi^{+}_{uu} = -\frac{(\chi^{L}_{v}-\chi^{L}_{w})^2}{\chi^{L}_{v}+\chi^{L}_{w}}.$$

D. — Applications numériques effectives dans le cas de la molécule d'hydrogène et de la liaison σ carbone-carbone.

Les considérations du précédent paragraphe vont maintenant nous permettre quelques comparaisons pour tester notre approximation avec des orbitales assez simples. Pour des liaisons à symétrie axiale (groupe de symétrie $D_{\infty h}$), les calculs pourront en effet être conduits à leur terme sans grandes difficultés pour deux valeurs de l'angle φ_u. En prenant Oz comme axe de symétrie, on a $\chi^{+}_{xx} = \chi^{+}_{yy}$ et $\chi^{+}_{zz} = 0$, et les points faciles à déterminer pour F_x seront ceux associés à $\varphi_x = 0$ et $\varphi_x = \pi/2$.

1. MOLÉCULE D'HYDROGÈNE.

a) *Calcul de* $F_x(\pi/2)$.

Le point M se trouvant ici constamment dans le plan xOy, on a (cf. fig. 1)

$$r_1 = r_2 = (r^2+R^2)^{1/2}, \qquad \rho_x = y = r\sin\theta$$
$$(0 \leqslant \theta \leqslant \pi)$$

et $d\rho_x . dx = r\,dr\,d\theta$ (l'origine des angles φ_x, a été choisie de telle façon que $\varphi_x = 0$ corresponde au

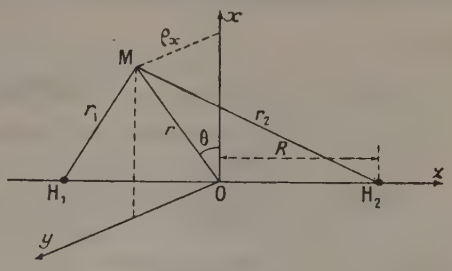


FIG. 1.

plan xOz tandis que $\varphi_x = \pi/2$ donne par suite le plan xOy).

Lorsque nous admettons pour ψ_0 une orbitale moléculaire

$$\psi_0 = N[e^{-cr_1} + e^{-cr_2}],$$

la formule (4) donne

$$F_x(\pi/2)$$
$$= 4N^2\int_0^{+\infty}\int_0^{\pi} r^4\sin^3\theta\exp[-2c(r^2+R^2)^{1/2}]\,dr\,d\theta$$
$$= \frac{16N^2}{3}\int_0^{+\infty} r^4\exp[-2c(r^2+R^2)^{1/2})\,dr. \qquad (16)$$

Les méthodes d'évaluation des intégrales du type (16) ont été précédemment indiquées [4] lorsque l'on dispose de tables numériques des fonctions de HANKEL d'ordre 0 et d'ordre 1, et ceci permet d'obtenir pour $c = 1{,}193$ et $2R = 0{,}73.10^{-8}$ cm

$$F_x(\pi/2) = 0{,}196 \qquad (17)$$

tandis que la valeur déduite de (13) ($\alpha = 0{,}089$) est

$$F_x(\pi/2) = 0{,}197 \qquad (17')$$

b) *Calcul de* $F_x(0)$.

Cette fois, le point M est contenu dans le plan xOz et l'on a $\rho_x = z$ tandis que (cf. fig. 2).

$$F_x(0) = N^2\int z^2[e^{-2cr_1} + e^{-2cr_2} + 2e^{-c(r_1+r_2)})]\,dx\,dz.$$

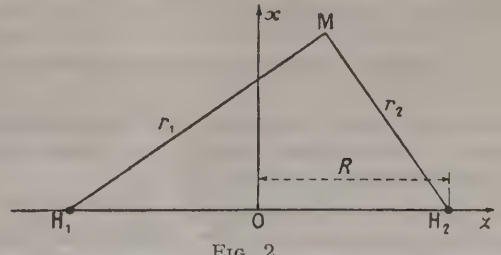


FIG. 2.

Il est indiqué d'effectuer les calculs en utilisant

un système de coordonnées elliptiques

$$(1 \leqslant \lambda < +\infty, 0 \leqslant \mu \leqslant +1),$$

telles que

$$r_1 = R(\lambda + \mu), \quad r_2 = R(\lambda - \mu), \quad z = R\lambda\mu$$

et

$$dz\,dx = \frac{2R^2(\lambda^2 - \mu^2)\,d\lambda\,d\mu}{(\lambda^2 - 1)^{1/2}(1 - \mu^2)^{1/2}}.$$

On obtient avec ces variables

$$F_x(0) = N^2 R^5 \int_0^{+\infty} \int_0^1 \lambda^3 \mu^3 \{\exp[-2cR(\lambda + \mu)] + \exp[-2cR(\lambda - \mu)] + \exp[-2cR\lambda]\} \frac{(\lambda^2 - \mu^2)\,d\lambda\,d\mu}{(\lambda^2 - 1)^{1/2}(1 - \mu^2)^{1/2}} \quad (18)$$

et cette dernière expression est décomposable, après des intégrations par parties, en intégrales du type (16) et en intégrales nouvelles du type

$$\left.\begin{aligned} E_{2n}(2cR) &= \int_0^1 \mu^{2n}(1 - \mu^2)^{1/2}\, sh\,(2cR\,\mu)\,d\mu \\ E_{2n+1}(2cR) &= \int_0^1 \mu^{2n+1}(1 - \mu^2)^{1/2}\, ch\,(2cR\,\mu)\,d\mu \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

pour lesquelles la méthode de résolution est indiquée en appendice.

On trouve de cette manière la valeur numérique

$$F_x(0) = 0{,}404 \quad (20)$$

tandis que l'on déduit encore de (13)

$$F_x(0) = 0{,}405 \quad (20')$$

2. Liaison C — C (a hydridation tétraédrique).

Nous avons encore effectué un calcul analogue dans le cas d'une liaison entre deux atomes de carbones C_1 et C_2 se trouvant dans un état d'hydridation tétraédrique, c'est-à-dire en choisissant une orbitale moléculaire σ de la forme

$$\psi_0 = N[(r_1 + 3z_1)\,e^{-cr_1} + (r_2 - 3z_2)\,e^{-cr_2}] \quad (21)$$

(les notations sont analogues à celles indiquées sur la figure 1, les origines pour z_1 et z_2 étant respectivement prises en C_1 et en C_2).

Bien que les développements soient un peu plus longs, les calculs peuvent être calqués sur ceux qui viennent d'être exposés dans le cas de la molécule d'hydrogène et l'on obtient en définitive les résultats indiqués dans le tableau suivant :

$\varphi_x =$	0		$\pi/2$	
F_x à partir de l'expression (4) :	0,37	(22)	0,23	(23)
F_x à partir de l'expression (13) :	0,31	(22')	0,21	(23')

Valeur des paramètres

$c = 1{,}625 \quad \alpha = 0{,}047 \quad R = 1{,}54.10^{-8}$ cm.

Les écarts sont un peu plus élevés que dans le cas de la molécule d'hydrogène, mais il convient toutefois de remarquer que la valeur (22) n'est pas très précise, car elle résulte d'une différence entre des fonctions de Hankel connues à partir de tables comportant seulement 4 chiffres significatifs.

E. — Conclusions.

Les résultats (17), (20), (22) et (23) obtenus par un calcul direct de F_x apparaissent en bon accord avec les valeurs (17'), (20'), (22') et (23') déduites de l'approximation (11-12) pour G_x (ou Φ_x). Si nous remarquons par ailleurs que les intégrales $\int_0^{\pi/2} F_x(\varphi_x)d\varphi_x$ sont nécessairement égales pour les deux fonctions F_x utilisées, par suite de la définition même de ces fonctions, tandis que les valeurs prises par F_x dans les deux cas aux frontières de cet intervalle restent très voisines, on peut conclure avec une grande probabilité que les deux fonctions F_x (exacte et approchée) ne peuvent jamais présenter de grands écarts, quelle que soit la valeur de φ_x.

Ceci explique, dans une certaine mesure, que l'approximation (11) ait toujours fourni, dans les études portant sur des liaisons σ entre deux centres identiques, des résultats satisfaisants. On sait d'autre part que l'approximation (11) conduit également à des résultats convenables pour un certain nombre de liaisons simples et multiples, même lorsque les deux centres ne sont plus identiques [atomes de carbone dont les états d'hybridation sont différents; liaisons C — N, C — halogènes, C — H, C — S, C — Si, N — H, O — H, S — H, Si — H, Si — O (5)]. Pour toutes ces liaisons, la fonction $F_u(\varphi_u)$ adoptée présente certains caractères de symétrie (cf. fig. 3) qui ne sont pas nécessairement respectés par la fonction exacte. Il paraît raisonnable de penser que le succès de l'approximation est lié au fait que la véritable fonction F_u ne s'écarte pas trop d'une telle symétrie et cette hypothèse paraît confirmée par les difficultés d'obtention de résultats corrects pour les groupements carbonyle : la forte polarité de ces dernières liaisons correspond alors à une dissymétrie marquée de la densité électronique.

En résumé, il conviendra avant tout calcul d'exa-

miner au moins sommairement le comportement de la fonction $Fu(\varphi_u) = \int \rho_u^3 \psi_0^2 d\rho_u . du$. De bons résultats seront à espérer de l'approximation (11) lorsque cette fonction sera suffisamment voisine d'une courbe d'équation

$$F_u(\varphi_u) = \frac{K}{(1 - 2\alpha \cos 2\varphi_u)^2}.$$

A titre indicatif, la figure 3 montre les graphiques

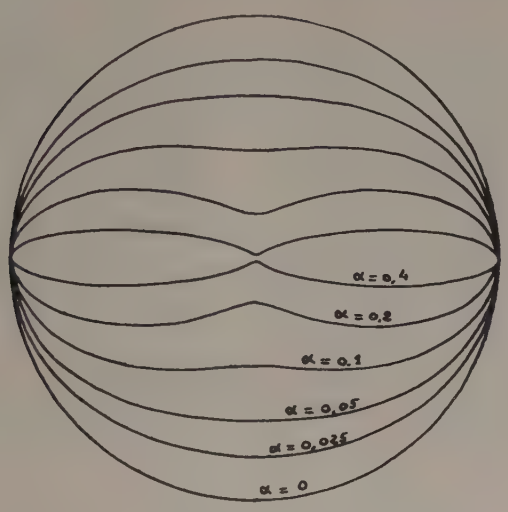


FIG. 3. — Graphiques polaires des fonctions

$$F(\varphi) = \frac{(2\alpha - 1)^2}{(1 - 2\alpha \cos 2\varphi)^2}$$

pour quelques valeurs du paramètre α.

polaires de telles courbes pour quelques valeurs du paramètre α.

Par contre, si les courbes $F_u(\varphi_u)$ exacte et approchée présentent de notables différences, les méthodes de résolution devront être plus élaborées. Ces différences pourront dans certains cas provenir d'une symétrie moins élevée de l'orbitale étudiée, lorsque nous la comparons aux liaisons σ habituelles. C'est ainsi que l'orbitale π de plus basse énergie du benzène présente une symétrie sénaire : lorsque le champ magnétique est supposé dirigé perpendiculairement au plan du noyau, on tiendra au mieux compte de ce fait en posant comme approximation simple

$$G_u = \alpha \rho_u^2 \sin 6\varphi_u.$$

Cette forme analytique adaptée à l'existence d'un axe d'ordre 6 donne un terme correctif paramagnétique que l'on ne peut prévoir avec la formule usuelle en $\sin 2\varphi_u$.

Enfin, lorsque de simples considérations de symétrie ne permettent pas d'arriver à un meilleur ajustement des deux courbes, il deviendra nécessaire de calculer numériquement la véritable fonction F_u puis d'effectuer la résolution de l'équation différentielle (6) en vue de l'obtention de la solution périodique.

F. — Appendice.

Le calcul des intégrales $E_n(2cR)$ (19) peut être effectué de la manière suivante :

1) Ces intégrales $E_n(a)$ sont des fonctions uniformément continues du paramètre (réel) a et l'on peut considérer E_n comme la dérivée $n^{\text{ième}}$ de E_0 par rapport au paramètre a, soit

$$E_n(a) = \frac{d^n}{da^n} \int_0^{+1} (1 - \mu^2)^{1/2} sh(a\mu)\, d\mu = \frac{d^n}{da^n} E_0(a). \quad (24)$$

2) Il faut donc déterminer

$$E_0(a) = \int_0^{+1} (1 - \mu^2)^{1/2} sh(a\mu)\, d\mu = -i \int_0^{+1} (1 - \mu^2)^{1/2} \sin(ia\mu)\, d\mu. \quad (25)$$

Or, la fonction de STRUVE d'ordre n est définie par la formule (6)

$$S_n(a) = \frac{a^n}{1.3 \ldots (2n-1)} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{+1} (1 - \mu^2)^{n-1/2} \sin(a\mu)\, d\mu \quad (26)$$

et l'on voit facilement que la fonction $E_0(a)$ se déduit de la fonction de STRUVE d'ordre 1 et d'argument imaginaire, par la relation

$$E_0(a) = -\frac{\pi}{2a} S_1(ia). \quad (27)$$

3) D'après (22), les fonctions $E_n(a)$ pourront donc être connues par

$$E_n(a) = -\frac{\pi}{2} \cdot \frac{d^n}{da^n} \left[\frac{1}{a} S_1(ia) \right] \quad (28)$$

et, en vertu des relations de récurrence (7)

$$\frac{d}{d\alpha} [\alpha S_1(\alpha)] = \alpha . S_0(\alpha) \quad \text{et} \quad \frac{d}{d\alpha} [S_0(\alpha)] = \frac{2}{\pi} - S_1(\alpha) \quad (29)$$

on voit que ces intégrales E_n seront exprimables uniquement à l'aide des fonctions de STRUVE d'ordre 1 et d'ordre 0. Quant aux valeurs numériques elles-mêmes, elles seront obtenues à partir du développement en série (8)

$$S_n(\alpha) = \sum_{r=0}^{\infty} \cdot \frac{(-1)^r (\alpha/2)^{n+2r+1}}{\Gamma(r + 3/2)\, \Gamma(n + r + 3/2)} \quad (30)$$

ou par lecture directe à partir de tables (9) : en pratique, la tabulation est effectuée le plus souvent

pour les fonctions d'argument réel L_n, liées à S_n par

$$S_n(ia) = i^{n+1} L_n(a). \qquad (31)$$

On notera que les valeurs $S_1(ia)$ sont réelles tandis que celles de $S_0(ia)$ sont imaginaires pures.

4) Par l'emploi de la méthode ci-dessus, on trouve les 7 premières intégrales $E_n(a)$:

$$E_0 = -\frac{\pi}{2}\left[\frac{1}{a} S_1(ia)\right]$$

$$E_1 = -\frac{\pi}{2}\left[-\frac{2}{a^2} S_1(ia) + \frac{i}{a} S_0(ia)\right]$$

$$E_2 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{6}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_1(ia) - \frac{3i}{a^2} S_0(ia) - \frac{2}{\pi a}\right]$$

$$E_3 = -\frac{\pi}{2}\left[-\left(\frac{24}{a^4} + \frac{5}{a^2}\right) S_1(ia) + i\left(\frac{12}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_0(ia) + \frac{8}{\pi a^2}\right]$$

$$E_4 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{120}{a^5} + \frac{27}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_1(ia) - i\left(\frac{60}{a^4} + \frac{6}{a^2}\right) S_0(ia) - \frac{2}{\pi}\left(\frac{20}{a^3} + \frac{1}{a}\right)\right]$$

$$E_5 = -\frac{\pi}{2}\left[-\left(\frac{720}{a^6} + \frac{168}{a^4} + \frac{8}{a^2}\right) S_1(ia) + i\left(\frac{360}{a^5} + \frac{39}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_0(ia) + \frac{2}{\pi}\left(\frac{120}{a^4} + \frac{8}{a^2}\right)\right]$$

$$E_6 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{5\,040}{a^7} + \frac{1\,200}{a^5} + \frac{63}{a^3} + \frac{1}{a}\right) S_1(ia) - i\left(\frac{2\,520}{a^6} + \frac{285}{a^4} + \frac{9}{a^2}\right) S_0(ia) - \frac{2}{\pi}\left(\frac{840}{a^5} + \frac{55}{a^3} + \frac{1}{a}\right)\right].$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Tillieu et J. Guy. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 1203 et 1283.
J. Tillieu. — *Thèse, Ann.. Phys.*, 1957, **2**, 471 et 631.

(2) Voir, par exemple E. Goursat, *Cours d'analyse mathématique*, 5e éd., tome II, chap. xx, paragr. 416.

(3) R. Gans et B. Mrowka. — *Konigsberger gel. Gesellschaft Nachrichten*, 1935, **12**, 1.

(4) J. Guy et J. Tillieu. — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 801.

(5) J. Baudet, J. Tillieu et J. Guy. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1756 et 2920.

(6) G. Petiau. — *La théorie des fonctions de Bessel* (Éd. du C.N.R.S.), 1955, p. 22, formule 124.
E. Jahnke et F. Emde. — *Tables of functions* (Dover Public, 4e édit.), p. 211.

(7) G. Petiau. — *Loc. cit.*, p. 244, formules 7.

(8) G. Petiau. — *Loc. cit.*, p. 243, formule 2.

(9) G. Petiau. — *Loc. cit.*, p. 450; *J. Math. Phys.*, 1946, **25**, 251.
R. Abramowitz. — *J. Math. Phys.*, 1950, **29**, 49.

CALCUL DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES PRINCIPALES DE LA MOLÉCULE DE BENZÈNE

Par JEAN BAUDET, JEAN GUY et JACQUES TILLIEU,

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux et Groupe de Chimie Théorique de l'École Polytechnique.

Résumé. — La méthode d'approximation, que nous avions précédemment utilisée pour le calcul des susceptibilités diamagnétiques de nombreuses molécules organiques non aromatiques, est appliquée au benzène. Tandis que les valeurs théoriques et mesurées sont proches (écart relatif de 7 %) pour un champ dirigé perpendiculairement au plan de la molécule, on constate par contre une différence plus sensible pour l'autre susceptibilité principale (34 % environ). Un calcul plus élaboré permet d'amener $\chi_\perp$ à 6 °/oo de l'expérience mais ne conduit à aucune amélioration pour $\chi_{//}$. Malgré tout, ces résultats apparaissent comme les meilleurs obtenus jusqu'à présent à notre connaissance.

Abstract. — The approximation method we previously used for the calculation of the diamagnetic susceptibilities of many non-aromatic organic molecules, is now applied to benzene. The theoretical and experimental values are quite close (relative difference of 7 %) when the field direction is normal to the molecular plane ; on the other hand, a greater discrepancy is observed for the other principal susceptibility (about 34 %). With the aid of a more elaborate calculation, the difference for $\chi_\perp$ is lowered to 6 °/oo but $\chi_{//}$ remains practically unchanged. However, as far as we know, these results are the best obtained up till now.

Les calculs relatifs aux susceptibilités magnétiques principales du benzène présentent un double intérêt :

a) La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux est ici possible non seulement pour la susceptibilité moyenne, qui était la seule grandeur mesurée dans le cas des molécules envisagées jusqu'à maintenant [1], mais aussi pour l'anisotropie qui a pu être atteinte par des mesures sur des monocristaux de benzène [2]. Ceci nous permet de mieux apprécier les conséquences des approximations nécessitées par la théorie [3].

b) L'anisotropie calculée du benzène peut servir de référence pour la détermination en valeur absolue de l'anisotropie d'autres molécules de nature polycyclique, puisque nous disposons de la méthode de London qui conduit seulement à des valeurs relatives rapportées à l'anisotropie du noyau benzénique [4]. Il convient de noter que divers essais ont déjà été effectués pour connaître l'anisotropie absolue théorique du benzène, soit par la méthode de Pauling qui cherche à adapter la formule classique de Langevin [5], soit par des modifications de la méthode originale de London [6] ; ceux-ci dépendent toutefois d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, en particulier de celle qui attribue l'anisotropie aux seuls électrons π en négligeant le rôle des électrons σ (les résultats sont généralement trop faibles dans ces conditions).

Nous avons donc entrepris le calcul des trois susceptibilités principales de la molécule de benzène en nous servant de la théorie générale [3] qui nous avait déjà fourni de bons résultats dans de nombreux cas [1], et nous supposons que la fonction propre de la molécule (dans son état fondamental) est correctement décrite par un produit non antisymétrisé d'orbitales monoélectroniques, elles-mêmes combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (méthode des orbitales moléculaires L C A O).

I. **Susceptibilités des électrons *s* et σ.** — Les calculs relatifs aux susceptibilités des électrons 1*s* du carbone (on suppose que ceux-ci ne participent aucunement aux liaisons) ou à celles des liaisons σ C — C et C — H ne présentent pas de particularités à signaler par rapport aux déterminations déjà effectuées dans des cas semblables [7] ; il convient seulement de tenir compte de la variation des distances internucléaires.

Les orbitales moléculaires localisées décrivant les liaisons σ dériveront des orbitales atomiques hybrides trigonales du carbone tandis que les distances choisies seront les suivantes :

$$\text{C} - \text{C} \quad 1{,}39 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad \text{C} - \text{H} \quad 1{,}08 \text{ Å}$$

Quant aux fonctions orbitales atomiques, leurs formes analytiques sont celles de Slater [8], avec les charges nucléaires effectives indiquées par Coulson [9]. Enfin, pour les liaisons C — H dont la polarité est mal connue, nous admettons que l'orbitale moléculaire localisée

$$\psi = N(\psi_{\text{C}} + \psi_{\text{H}})$$

est acceptable, où ψ_{C} et ψ_{H} sont respectivement les

orbitales atomiques normalisées convenables associées au carbone et à l'hydrogène. Les résultats obtenus avec ces hypothèses se trouvent réunis dans le tableau I où $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$ désignent les susceptibilités correspondant à la direction parallèle et aux directions perpendiculaires à l'axe de la liaison.

TABLEAU I

($-\chi_M.10^6$ u. e. m.)

Liaisons (à 2 électrons)	$\chi_{//}$	χ^L	$\chi^+_{\perp}$	$\chi_{\perp}$	$\bar{\chi}$
Électrons 1s de C	0,15	0,15		0,15	0,15
C — C	2,09	3,83	— 0,78	3,05	2,73
C — H	3,41	4,45	— 0,24	4,21	3,94

II. **Susceptibilités des électrons π.** — Si l'on note par ψ_i (i = A, B, C, D, E, F) l'orbitale atomique $2p_z$ (cf. *fig.* 1) attachée au carbone i, les

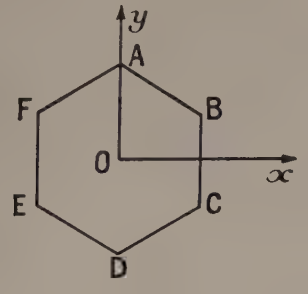


Fig. 1.

trois paires d'électrons π du benzène peuvent être décrites par l'ensemble suivant [10] :

— une orbitale moléculaire totalement symétrique, non dégénérée

$$\psi_1 = N_1(\psi_A + \psi_B + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F) \quad (1)$$

— deux orbitales dégénérées, par exemple

$$\begin{cases} \psi_2 = N_2(\psi_A + \psi_B - \psi_D - \psi_E) & (2) \\ \psi_3 = N_3(\psi_A - \psi_B - 2\psi_C - \psi_D + \psi_E + 2\psi_F). & (3) \end{cases}$$

A. Susceptibilités pour l'orbitale symétrique. — Les termes de Langevin

$$\chi^L_{uu} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int (v^2 + w^2)\ \psi_1^2\, d\tau = \chi^L_v + \chi^L_w \quad (4)$$

$$\left(u, v, w = x, y, z\ ;\ \chi^L_u = -\frac{e^2}{2mc^2}\int u^2\ \psi_1^2\, d\tau\right) \quad (4')$$

ont tout d'abord été évalués en tenant compte de l'existence d'un plan nodal pour ψ_1, coïncidant avec le plan des divers noyaux, car il convient de conduire séparément les calculs dans chacun des sous-espaces limités par des surfaces nodales en choisissant pour chacun de ceux-ci une origine située au centre de gravité électronique partiel [3]. Les termes correctifs paramagnétiques définis par $\chi^+_{uu} = \chi_{uu} - \chi^L_{uu}$ sont ensuite déduits de la formule

$$\chi^+_{uu} = -\frac{(\chi^L_v - \chi^L_w)^2}{\chi^L_v + \chi^L_w} \quad (5)$$

déjà utilisée pour toutes les liaisons σ. On remarquera que la symétrie D_{6h} conservée par ψ_1 entraîne $\chi^L_x = \chi^L_y$ d'où $\chi^+_{zz} = 0$.

B. Susceptibilités pour les orbitales dégénérées. — L'application du champ magnétique $\boldsymbol{H}$ a pour effet de lever la dégénérescence existant entre les orbitales moléculaires ψ_2 et ψ_3. A partir de celles-ci, il convient donc de former des combinaisons linéaires adaptées à la perturbation, c'est-à-dire telles que la matrice associée au potentiel perturbateur (potentiel comportant un terme en $\boldsymbol{H}$ et un terme en $\boldsymbol{H} \otimes \boldsymbol{H}$) soit diagonale. Deux cas doivent maintenant être distingués, suivant que $\boldsymbol{H}$ est appliqué normalement ou parallèlement au plan de la molécule.

1) *Champ $\boldsymbol{H}$ normal au plan du cycle benzénique.* — Il est assez facile de vérifier, par de simples considérations de symétrie, que

$$< \psi_2|M_z|\psi_3 > \neq 0\ (^1)$$

où $M_z = \dfrac{h}{2\pi i}\left[x\dfrac{\partial}{\partial y} - y\dfrac{\partial}{\partial x}\right]$ est l'opérateur associé à la composante suivante Oz du moment orbital. On a, d'autre part

$$< \psi_2|M_z|\psi_2 > = < \psi_3|M_z|\psi_3 > = 0$$

et la dégénérescence se trouve levée par la perturbation du premier degré en $\boldsymbol{H}$. Les fonctions adaptées à la perturbation seront nécessairement

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 \pm i\psi_3).$$

Ces fonctions présentent l'inconvénient de devenir complexes alors que la théorie relative au calcul des termes correctifs χ^+ a été établie seulement pour des fonctions réelles pures. Il est utile de noter que ces deux nouvelles orbitales moléculaires correspondent à la même densité électronique puisque

$$\psi^*_+\,\psi_+ = \psi^*_-\,\psi_- = \psi_+\,\psi_- = \frac{1}{2}[\psi_2^2 + \psi_3^2]. \quad (6)$$

De plus, cette densité respecte la symétrie D_{6h} comme on peut le voir directement à partir des relations (2) et (3) après calcul des coefficients de normalisation N_2 et N_3 ($\sqrt{3}N_2 = N_3$), ou encore

(1) Notations : $< \psi_1|A|\psi_2 > = \int \psi_1^*\, A\, \psi_2$, etc.

en vérifiant que ψ_+ et ψ_- admettent les expressions équivalentes

$$\psi_+ = N_+[\psi_A + e^{-i\pi/3}\,\psi_B + e^{-2i\pi/3}\,\psi_C + e^{-i\pi}\,\psi_D + e^{-4i\pi/3}\,\psi_E + e^{-5i\pi/3}\,\psi_F]$$
$$\psi_- = N_-[\psi_A + e^{i\pi/3}\,\psi_B + e^{2i\pi/3}\,\psi_C + e^{i\pi}\,\psi_D + e^{4i\pi/3}\,\psi_E + e^{5i\pi/3}\,\psi_F] \qquad (7)$$

avec $|N_+| = |N_-|$.

D'autre part, chacune des orbitales ψ_+ et ψ_- considérée séparément donne lieu à un moment magnétique permanent mais les effets de ceux-ci se compensent exactement, par suite de l'égalité

$$< \psi_+|M_z|\psi_+ > = - < \psi_-|M_z|\psi_- > \neq 0 \qquad (8)$$

et étant donné que les orbitales se trouvent complètement occupées : le moment permanent résultant continue par conséquent de rester nul.

Après ces quelques remarques, il devient possible de poursuivre la méthode de calcul du coefficient correctif χ^+ pour ce cas particulier, si nous prenons comme précédemment une fonction perturbée en présence du champ $\mathcal{H}_z$ identique à $\psi_\pm$ multipliée par $(1 + a.\mathcal{H}_z.xy)$, à cette différence près que le paramètre a ne sera plus nécessairement imaginaire pur. On trouve dans ces conditions (pour deux électrons)

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{2mc^2} < \psi_\pm|x^2 + y^2|\psi_\pm > + \frac{2e}{mc}[a^* < \psi_\pm|xyM_z|\psi_\pm > + a < \psi_\pm|xyM_z|\psi_\pm >^*] - \frac{h^2|a|^2}{2\pi^2 m} < \psi_\pm|x^2 + y^2|\psi_\pm >. \qquad (9)$$

Or, étant donnés les caractères de symétrie des fonctions ψ_+ et ψ_-, le terme entre crochets de l'expression (9) (du premier degré en a) est nul, si bien que l'extremum de χ^+_{zz} sera obtenu pour $a = 0$.

Dans le cadre de notre approximation actuelle, nous n'avons pas à tenir compte ici d'un terme correctif (exactement comme dans le cas de l'orbitale symétrique) et le calcul se réduit finalement à celui de $\chi^L_{zz} = \chi_{zz}$.

2) *Champ* $\boldsymbol{H}$ *parallèle au plan du cycle benzénique.* — On peut tout d'abord vérifier sans grandes difficultés la nullité des éléments matriciels suivants :

$$< \psi_2|M_x|\psi_3 >, \quad < \psi_2|M_y|\psi_3 >, \quad < \psi_2|M_z|\psi_2 >, \quad < \psi_3|M_y|\psi_3 >,$$

ce qui signifie que la dégénérescence ne se trouve pas levée par les termes du premier degré en $\boldsymbol{H}$ appartenant au potentiel perturbateur. On a, d'autre part :

$$< \psi_2|x^2 + z^2|\psi_3 > = < \psi_2|y^2 + z^2|\psi_3 > = 0$$

tandis que les éléments

$$< \psi_2|x^2 + z^2|\psi_2 >, \quad < \psi_2|y^2 + z^2|\psi_2 >, \quad < \psi_3|x^2 + z^2|\psi_3 >, \quad < \psi_3|y^2 + z^2|\psi_3 >,$$

seront tous différents de zéro.

Nous constatons de cette manière que la dégénérescence est effectivement levée par les termes perturbateurs en $\boldsymbol{H} \otimes \boldsymbol{H}$, et ce sont précisément les fonctions ψ_2 et ψ_3 primitivement choisies qui conviennent pour la direction du champ $\boldsymbol{H}$ actuellement étudiée.

En dehors du plan xOy, les fonctions ψ_2 et ψ_3 possèdent chacune un autre plan nodal perpendiculaire au cycle : ce plan passe par les sommets C et F pour ψ_2 ; il est médiateur des liaisons AB et ED pour ψ_3 (cf. *fig.* 1). Il n'a malheureusement pas été possible de tenir compte de ces plans nodaux d'une manière totalement rigoureuse et nous n'avons pu déterminer la position du centre de gravité électronique de chaque espace partiel que moyennant une légère erreur par défaut. Cette difficulté numérique introduit une petite erreur par excès au cours de la détermination des susceptibilités principales.

Par suite de la symétrie sénaire présentée par la densité électronique globale associée aux électrons occupant les orbitales ψ_2 et ψ_3, la susceptibilité correspondant à cet ensemble de 4 électrons doit être la même quelle que soit la direction considérée pour $\boldsymbol{H}$, dès que celle-ci appartient bien au plan de la molécule. Cette remarque impose l'égalité

$$\chi_{xx}(\psi_2) + \chi_{xx}(\psi_3) = \chi_{yy}(\psi_2) + \chi_{yy}(\psi_3) \qquad (10)$$

qui serait rigoureuse si ψ_2 et ψ_3 étaient les fonctions propres exactes adaptées au problème et si les formules de calcul des susceptibilités n'étaient pas approximatives. Comme ce n'est pas le cas, nous avons entrepris séparément le calcul avec les deux fonctions et nous avons utilisé ultérieurement comme évaluation de $\chi_{xx} = \chi_{yy}$ la plus petite des deux valeurs absolues obtenues et correspondant à l'un des membres de l'égalité (10). Cette manière de procéder est conforme aux principes généraux

TABLEAU II

($-\chi_M.10^6$ u. e. m.)

Orbitale (complète à 2 électrons)	χ_{zz}	χ^L_z	χ^L_x	χ^L_y	χ^+_{xx}	χ^+_{yy}	χ_{xx}	χ_{yy}
ψ_1 (totalement symétrique)	17,36	0,78	8,68	8,68	— 6,59	— 6,59	2,87	2,87
dégénérées ψ_2	19,07	1,04	1,34	4,94	— 2,56	— 0,08	3,42	2,34
dégénérées ψ_3			4,41	2,14	— 0,39	— 2,10	2,79	3,35

de la méthode de variation ; elle doit également permettre de corriger dans une certaine mesure l'effet de l'erreur par excès précédemment signalée. Les divers résultats obtenus se trouvent indiqués dans le tableau II.

On notera que c'est le total

$$\chi_{vv}(\psi_2) + \chi_{vv}(\psi_3) = -5{,}69.10^{-6}$$

(cf. dernière colonne du tableau II) qu'il convient de retenir pour la susceptibilité des 4 électrons occupant les orbitales dégénérées lorsque $\boldsymbol{H}$ est parallèle au plan de la molécule. Il est par ailleurs intéressant de constater que cette valeur est très proche de $-5{,}74.10^{-6} = 2\chi_{xx}(\psi_1) = 2\chi_{vv}(\psi_1)$. Avec la technique d'approximation actuellement utilisée, les contributions de ψ_1, ψ_2, et ψ_3 à la susceptibilité χ_{uu} ($u = x$ ou y) nous apparaissent comme très voisines.

III. **Susceptibilités principales, susceptibilité moyenne et anisotropie du benzène.** — Les résultats groupés dans les tableaux I et II nous permettent maintenant d'obtenir les susceptibilités principales de la molécule de benzène, en tenant compte de la nature tensorielle de ces grandeurs. Nous avons pour la direction normale au plan du cycle :

$$\chi_{zz} = 6\chi(1s\ \mathrm{C}) + 6\chi_{\perp}(\mathrm{CC}) + 6\chi_{\perp}(\mathrm{CH}) + \chi_{zz}(\psi_1) + 2\chi_{zz}(\psi_+ \text{ ou } \psi_-) \quad (11)$$

$$\chi_{zz} = -99{,}96.10^{-6}.$$

Ensuite, pour toute direction parallèle au plan du cycle, nous trouvons :

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = 6\chi(1s\ \mathrm{C}) + 2\chi_{//}(\mathrm{CC}) + 4\chi_{//}(\mathrm{CC}) \quad (12)$$

$$\cos^2\frac{\pi}{3} + 4\chi_{\perp}(\mathrm{CC})\sin^2\frac{\pi}{3} + 2\chi_{//}(\mathrm{CH}) + 4\chi_{//}(\mathrm{CH})$$

$$\cos^2\frac{\pi}{3} + 4\chi_{\perp}(\mathrm{CH})\sin^2\frac{\pi}{3} + \chi_{yy}(\psi_1) + \chi_{yy}(\psi_2) + \chi_{yy}(\psi_3)$$

soit numériquement

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = -47{,}74.10^{-6}$$

La susceptibilité moyenne molaire devient dans ces conditions :

$$\chi_M = \frac{1}{3}(\chi_{zz} + 2\chi_{xx}) = -65{,}15.10^{-6} \quad (13)$$

et l'anisotropie :

$$\Delta = |\chi_{zz} - \chi_{xx}| = 52{,}22.10^{-6}. \quad (14)$$

Les valeurs expérimentales de comparaison dont nous disposons [2] sont $\chi_{zz}^{(e)} = -93{,}1.10^{-6}$ et $\chi_{xx}^{(e)} = -35{,}70.10^{-6}$, si bien que les valeurs qui viennent d'être calculées apparaissent comme entachées d'une erreur de 7,4 % pour χ_{zz} et de 33,7 % pour $\chi_{xx} = \chi_{yy}$. Ce dernier écart est très nettement supérieur à tous ceux que nous avions constatés jusqu'à maintenant et ceci nous a incités à rechercher des améliorations de notre méthode d'approximation.

IV. **Recherche d'une meilleure approximation pour les susceptibilités liées à l'orbitale π totalement symétrique.** — Étant donné que les résultats numériques ont toujours été satisfaisants pour les composés ne comportant que des orbitales de type σ, il paraît vraisemblable que la plus grande cause d'erreur provient de l'estimation des susceptibilités associées aux électrons π. Un examen, même superficiel, de la forme analytique de ψ_1 d'une part, de ψ_2 et ψ_3 (ou de ψ_+ et ψ_-) d'autre part, plaide en faveur de cette hypothèse car la répartition des électrons ne présente plus une symétrie de révolution autour d'un axe, mais seulement une symétrie sénaire par rapport à l'axe passant par le centre de l'hexagone benzènique et normal à son plan.

Pour la recherche d'une meilleure technique d'approximation, nous nous sommes bornés à l'étude de l'orbitale ψ_1, celle-ci présentant l'avantage d'être réelle et de ne pas introduire de complications dues à la dégénérescence. Les comportements respectifs de ψ_1 et des orbitales dégénérées au cours de la précédente évaluation (cf. tableau II et fin du paragraphe II) nous laissent en effet présager que leurs contributions resteront du même ordre de grandeur, ce qui devrait conduire à des corrections relatives analogues. Pour ce nouveau calcul concernant ψ_1, nous avons utilisé une forme modifiée de la théorie générale, forme mise au point à propos d'une étude critique des approximations utilisées jusqu'à maintenant [11] et dont nous rappelons très brièvement les grandes lignes.

En introduisant la fonction (connue en principe) $F_u(\varphi_u)$ ne dépendant que de la variable angulaire φ_u (angle de rotation autour de l'axe Ou) et définie par l'intégrale

$$F_u(\varphi_u) = \int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_u^3\,\psi_1^2\,\mathrm{d}\rho_u\,\mathrm{d}u \quad (15)$$

(les coordonnées utilisées u, ρ_u, φ_u sont de type cylindrique avec Ou comme axe polaire) et en admettant que la fonction G_u, définie par l'orbitale perturbée $\psi_1[1 + i\mathcal{H}_u.G_u]$ en présence du champ $\mathcal{H}_u$, est de la forme

$$G_u = \rho_u^2\,\Phi_u(\varphi_u) \quad (16)$$

il apparaît que la nouvelle fonction inconnue $\Phi_u(\varphi_u)$ doit satisfaire à l'équation différentielle suivante obtenue par application du principe de variation :

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi_u}{\mathrm{d}\varphi_u^2} + \frac{\mathrm{d}\,(\mathrm{Log}\,F_u)}{\mathrm{d}\varphi_u}\cdot\frac{\mathrm{d}\Phi_u}{\mathrm{d}\varphi_u} - 4\Phi_u = \frac{\mathrm{d}\,(\mathrm{Log}\,F_u)}{\mathrm{d}\varphi_u}. \quad (17)$$

C'est cette équation (17) que nous allons maintenant utiliser de deux manières différentes suivant la direction supposée du champ $\boldsymbol{H}$, après avoir remarqué que l'approximation employée jusqu'à présent consiste à admettre que

$$\Phi_u(\varphi_u) = \alpha \sin 2\varphi_u \quad (18)$$

est acceptable comme solution approchée de (17).

A. Susceptibilité suivant une direction normale au plan de la molécule. — Nous avons vu au paragraphe II-A que le terme correctif paramagnétique χ^{+}_{zz} est égal à zéro lorsque l'on s'en tient à l'approximation (18). Par suite du remplacement des axes d'ordre 2 (présents dans les liaisons σ homonucléaires) par un axe d'ordre 6, la transformation la plus naturelle de l'hypothèse (18) consiste à poser

$$\Phi_z(\varphi_z) = \alpha \sin 6\varphi_z. \tag{19}$$

Cette dernière relation étant admise, l'équation (17) pourra réciproquement servir à déterminer $F_z(\varphi_z)$, si bien que l'on arrivera à se faire une idée de la validité de (19) en comparant (au moins pour certaines valeurs de l'angle φ_z) les deux fonctions F_z obtenues, l'une à partir de la définition (15), l'autre par l'intermédiaire de (17). De cette dernière équation, présentée sous la forme

$$\frac{\mathrm{d}\,(\mathrm{Log}\,F_z)}{\mathrm{d}\varphi_z} = -\frac{40\alpha \sin 6\varphi_z}{1 - 6\alpha\cos 6\varphi_z}$$

$$= -\frac{10}{9}\cdot\frac{\mathrm{d}(1 - 6\alpha\cos 6\varphi_z)}{1 - 6\cos 6\varphi_z}$$

on tire immédiatement

$$F_z(\varphi_z) = \frac{K}{(1 - 6\alpha\cos 6\varphi_z)^{10/9}}. \tag{20}$$

Cette forme analytique est bien susceptible de rendre compte des variations assez faibles de F_z entre ses extrema successifs qui doivent être écartés de 30° en respectant la symétrie du noyau benzènique. Quant aux deux constantes K et α, nous pouvons les obtenir à l'aide de (15) en calculant la valeur de F_z pour un maximum et un minimum successifs, soit pour $\varphi_z = 0$ et $\varphi_z = \pi/6$: cependant, il nous sera suffisant de déterminer uniquement α par l'intermédiaire de la relation

$$\left[\frac{1 + 6\alpha}{1 - 6\alpha}\right]^{10/9} = \frac{F_z(0)}{F_z(\pi/6)}. \tag{21}$$

a) *Calcul de* $F_z(0)$. — Le point courant M se trouve constamment dans le plan yOz passant par les deux atomes de carbone A et D et perpendiculaire au noyau benzènique (plan de la figure 2).

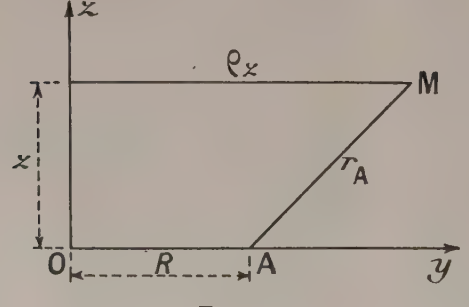


Fig. 2.

Ce sont ici presque uniquement les orbitales atomiques ψ_A et ψ_D qui donnent la densité électronique et nous négligerons les contributions faibles de ψ_B, ψ_C, ψ_E et ψ_F. Avec les notations de la figure 2, nous obtenons d'après (15)

$$F_z(0) = N_1^2 \int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_z^3[\psi_A + \psi_D]^2\,\mathrm{d}\rho_z\,\mathrm{d}z \tag{22}$$

$$\#\, 2N_1^2 \int_0^{+\infty} \rho^3\,\mathrm{d}\rho_z \int_0^{+\infty} z^2 \exp\left[-2c\sqrt{z^2 + (\rho_z - R)^2}\right]\mathrm{d}z.$$

L'intégration par rapport à z est analytiquement possible et conduit à un premier résultat s'exprimant à l'aide des fonctions de Hankel d'ordres 0 et 1 et d'argument $2ic\rho_z$ [12]. Quant à la deuxième intégration par rapport à ρ_z, elle a été effectuée numériquement.

b) *Calcul de* $F_z(\pi/6)$. — Le point courant M est cette fois dans le plan médiateur de AB, et nous avons pris comme forme approchée de la fonction propre

$$N_1(\psi_A + \psi_B) = 2N_1\,\psi_A.$$

En utilisant les notations indiquées sur la figure 3, on a

$$r_A = r_B = \left[z^2 + \frac{R^2}{4} + \left(\rho_z - \frac{R\sqrt{3}}{2}\right)^2\right]^{1/2}$$

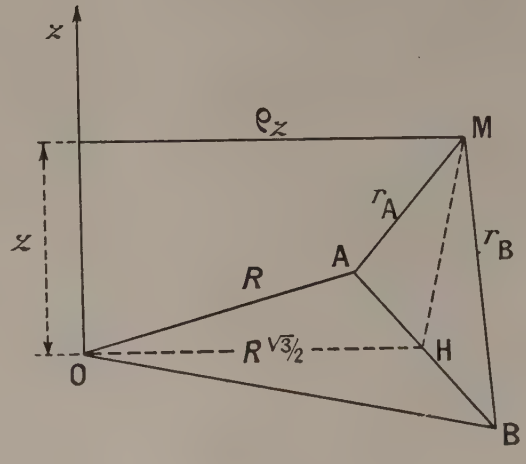


Fig. 3.

et l'intégrale de définition (15) devient

$$F_z(\pi/6) = 8N_1^2 \int_0^{+\infty} \rho_z^3\,\mathrm{d}\rho_z$$

$$\int_0^{+\infty} z^2 \exp\left[-2c\sqrt{z^2 + \rho_z^2 - \rho_z^2 R\sqrt{3} + R^2}\right]\mathrm{d}z. \tag{23}$$

Le procédé de détermination de (23) est identique à celui indiqué ci-dessus pour (22).

c) *Valeur numérique de* α. — Les calculs qui viennent d'être schématisés donnent pour le rapport de $F_z(0)$ à $F_z(\pi/6)$ la valeur 2,045 et la résolution de l'équation (21) nous permet d'évaluer $\alpha = 0{,}052$.

d) *Calcul de la susceptibilité* χ_{zz}. — Une fois le coefficient α connu, nous pouvons évaluer la susceptibilité χ_{zz} de la manière suivante en fonction du seul terme de Langevin χ^L_{zz}. On a en effet [11]

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int_0^{2\pi} F_z\left(1 - \frac{\mathrm{d}\Phi_z}{\mathrm{d}\varphi_z}\right)\mathrm{d}\varphi_z \qquad (24)$$

soit encore, en faisant apparaître χ^L_{zz} :

$$\chi_{zz} = \chi^L_{zz}\frac{\int_0^{2\pi} F_z\left(1 - \frac{\mathrm{d}\Phi_z}{\mathrm{d}\varphi_z}\right)\mathrm{d}\varphi_z}{\int_0^{2\pi} F_z\,\mathrm{d}\varphi_z}. \qquad (24')$$

Lorsque nous utilisons l'approximation $\Phi_z = \alpha \sin 6\varphi_z$, nous arrivons de cette façon à

$$\chi_{zz} = \chi^L_{zz}\frac{\int_0^{\pi 3}\frac{\mathrm{d}\varphi_z}{(1 - 6\alpha\cos 6\varphi_z)^{1/9}}}{\int_0^{\pi/6}\frac{\mathrm{d}\varphi_z}{(1 - 6\alpha\cos 6\varphi_z)^{10/9}}}. \qquad (25)$$

La correction définitive étant faible, nous pouvons nous permettre d'évaluer graphiquement les deux intégrales présentes dans (25), ce qui nous donne

$$\chi_{zz} = \chi^L_{zz}\cdot\frac{6{,}355}{7{,}164}.$$

Tandis que l'étude effectuée au paragraphe II-A nous donnait automatiquement un coefficient correctif paramagnétique χ^+_{zz} égal à 0, nous avons cette fois-ci

$$\chi^+_{zz} = \chi_{zz} - \chi^L_{zz} = -0{,}113\ \chi^L_{zz},$$

si bien que la susceptibilité calculée χ^L_{zz} relative à l'orbitale totalement symétrique ψ_1 prend maintenant la valeur $-15{,}40.10^{-6}$ au lieu de $-17{,}36.10^{-6}$ (cf. tableau II).

B. Susceptibilité suivant une direction parallèle au plan de la molécule. — C'est dans cette direction que l'écart vis-à-vis des résultats expérimentaux est le plus considérable et nous avons tenté la résolution complète de l'équation (17) après évaluation numérique de la fonction (15). Cette partie de notre travail a été possible grâce à l'Institut Européen de Calcul Scientifique qui a bien voulu mettre à notre disposition un certain temps de calcul sur l'Ordinateur IBM 704. Nous tenons à remercier ici cet Institut pour son extrême obligeance.

Lorsque le champ $\boldsymbol{H}$ est appliqué parallèlement à la direction Oy (cf. *fig.* 1), nous allons utiliser l'équation (17) sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi_y}\left[F_y\left(1 - \frac{\mathrm{d}\Phi_y}{\mathrm{d}\varphi_y}\right)\right] + 4F_y(\varphi_y)\cdot\Phi_y(\varphi_y) = 0. \qquad (26)$$

Par intégration des différents termes de (26) entre les valeurs 0 et φ_y, nous aboutissons à l'équation intégro-différentielle équivalente permettant de déterminer Φ_y :

$$\left[F_y(\varphi_y)\left(1 - \frac{\mathrm{d}\Phi_y}{\mathrm{d}\varphi_y}\right)\right]_0^{\varphi_y} + 4\int_0^{\varphi_y} F_y\cdot\Phi_y\,\mathrm{d}\varphi_y = 0 \qquad (26')$$

Cette dernière équation présente l'avantage de permettre le calcul numérique à partir des seules valeurs de $F_y(\varphi_y)$ en évitant la détermination préalable de $\mathrm{d}F_y/\mathrm{d}\varphi_y$, et sa résolution a ensuite été conduite à l'aide des étapes ci-après :

a) *Calcul de la fonction* $F_y(\varphi_y)$. — Il convient d'évaluer tout d'abord l'intégrale (15) pour des valeurs de φ_y suffisamment rapprochées et compatibles avec les pas d'intégration que nécessitera ultérieurement la résolution de (26'). Or, il apparaît d'assez sérieuses difficultés analytiques qui proviennent essentiellement des termes rectangles du type $\psi_A\,\psi_B$, $\psi_A\,\psi_C$, etc. présents dans le développement de ψ_1^2. Cependant, l'évaluation finale de χ_{yy} au moyen de la formule (24') (avec substitution des indices y aux indices z) nous montre que F_y pourrait sans inconvénient être remplacée par n'importe quelle autre fonction qui lui soit proportionnelle. La forme de (15) nous a donc incités à négliger tous les termes de recouvrement dans l'expression de la densité électronique car la fonction qui se déduira de cette simplification variera comme la fonction F_y exacte, en lui restant d'ailleurs constamment inférieure. Par suite, pour ce calcul, nous utiliserons

$$\psi_1^2 \# N^2(\psi_A^2 + \psi_B^2 + \psi_C^2 + \psi_D^2 + \psi_E^2 + \psi_F^2).$$

Pour tenir compte du fait que le plan xOy est un plan nodal, il convient de mesurer la coordonnée z à partir du centre de gravité électronique G du demi-espace supérieur D^+ par exemple ($z > 0$), défini par la relation donnant sa cote soit

$$Z = \int_{D^+} z\,\psi_1^2\,\mathrm{d}\tau.$$

Nous devons maintenant calculer l'intégrale (15) dans un plan MGy' parallèle à Oy et coupant xOy sous l'angle φ_y (cf. *fig.* 4). Cette intégrale va

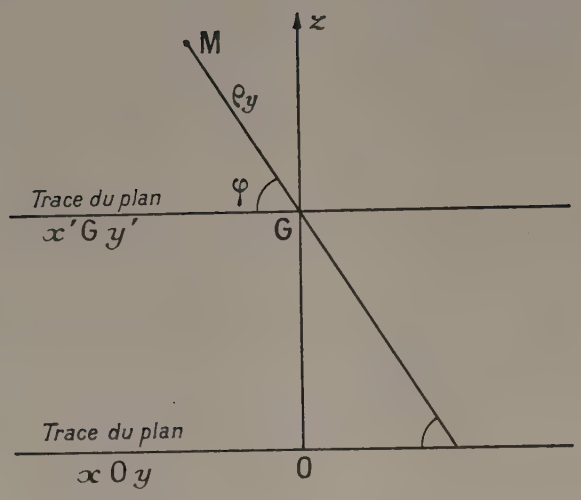


FIG. 4.

pouvoir être décomposée en une somme de 6 intégrales monocentriques, relatives respectivement aux sommets A et D, B et C, E et F. Nous aurons, avec les notations de la figure 4 :

$$F_y = F_y^A + F_y^B + F_y^C + F_y^D + F_y^E + F_y^F \qquad (27)$$

en posant par exemple (le coefficient N^2 pourra être omis sans inconvénient d'après les précédentes remarques)

$$F_y^A(\varphi_y) = F_y^D(\varphi_y) = \int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_y^3\, \psi_A^2\, d\rho_y\, dy$$

$$= \int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_y^3 (Z + \rho_y \sin\varphi_y)^2$$

$$\exp\left[-2c\sqrt{(Z+\rho_y\sin\varphi_y)^2 + \rho_y^2\cos^2\varphi_y + y^2}\right] d\rho_y\, dy \qquad (28)$$

lorsque l'angle φ_y est compris entre 0 et $\pi/2$

$$F_y^A(\varphi_y) = F_y^D(\varphi_y) = \int_0^{-z/\sin\varphi}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_y^3\, \psi_A^2\, d\rho_y\, dy$$

$$\text{pour} \quad -\pi/2 < \varphi_y < 0. \qquad (29)$$

Les intégrales doubles précédentes sont réductibles à une seule quadrature. En posant $u = Z + \rho_y \sin\varphi_y$, $u' = u/\mathrm{tg}\,\varphi_y$ et $Z' = Z/\mathrm{tg}\,\varphi_y$, on trouve pour (28)

$$F_y^A(\varphi_y) = -\frac{\pi}{\sin^4\varphi_y}\int_z^{+\infty} u^2(u-Z)^3\sqrt{u^2+(u'-Z')^2}$$

$$\cdot H_1^{(1)}\left[2ic\sqrt{u^2+(u'-Z')^2}\right] du \qquad (28')$$

tandis que le même type d'expression est valable pour (29), les bornes d'intégration devenant Z et $2Z$ au lieu de Z et $+\infty$. Dans toutes ces formules, $H_1^{(1)}$ représente la fonction de Hankel d'ordre 1.

Les fonctions $F_y^B = F_y^C$ se trouvent encore données par les mêmes quadratures à condition de prendre $Z' = R\sqrt{3}/2 + Z/\mathrm{tg}\,\varphi_y$ (R représente la longueur des liaisons C — C du noyau). Quant aux fonctions F_y^E et F_y^F, leur valeur commune est tout à fait négligeable devant les autres dans l'intervalle $-\pi/2 < \varphi_y < +\pi/2$.

Il convient de noter que les quadratures du type (28′) ne sont plus utilisables pour $\varphi_y = 0$. L'indétermination peut heureusement être levée grâce aux relations valables dans ce cas particulier.

$$F_y^A(0) = -\pi Z^2\int_0^{+\infty} u^3\sqrt{Z^2+u^2}\; H_1^{(1)}\left[2ic\sqrt{Z^2+u^2}\right] du \qquad (30)$$

$$F_y^B = -\pi Z^2\int_0^{+\infty} u^3\sqrt{Z^2+(u-R\sqrt{3}/2)^2}$$

$$H_1^{(1)}\left[2ic\sqrt{Z^2+(u-R\sqrt{3}/2)^2}\right] du. \qquad (30')$$

L'évaluation numérique des intégrales (28′), (30) et (30′) n'a pu être effectuée qu'à l'aide de l'Ordinateur IBM 704. Nous avons appliqué la méthode de Simpson [13] et déterminé $F_y(\varphi_y)$ de 1/2 degré en 1/2 degré ; la figure 5 correspond à la courbe ainsi obtenue. Quelques difficultés pratiques sont relatives au choix du pas d'intégration et c'est malheureusement au voisinage de son maximum que la courbe est la moins précise ; quelques irrégularités apparaissent également dans cette région par suite du passage nécessaire de la formule (28′) aux formules (30) et (30′).

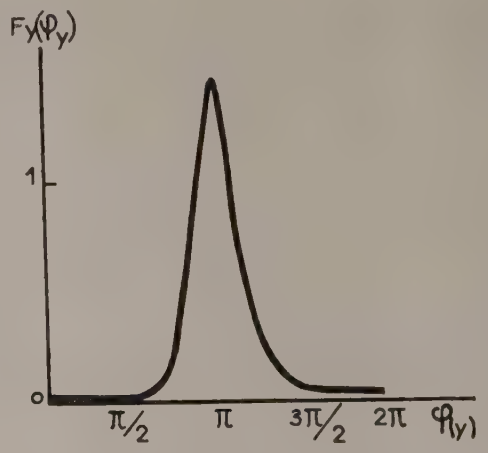


FIG. 5.

b) *Obtention de la fonction inconnue* $\Phi_y(\varphi_y)$. — La résolution de l'équation intégro-différen-

tielle (26′) a également été entreprise numériquement. La principale difficulté concerne les conditions initiales car nous devons imposer à Φ_y d'être périodique avec $T = 2\pi$. F_y étant une fonction paire, les considérations de symétrie nous indiquent bien que Φ_y doit être impaire d'où $\Phi_y(0) = 0$ mais nous ignorons complètement la valeur de $\Phi'_y(0)$.

Par suite, il convient de calculer deux solutions particulières Φ_1 et Φ_2 répondant à

$$\Phi_1(0) = \Phi_2(0) = 0,$$

la périodicité devant ensuite être imposée à la combinaison linéaire $\Phi_y = a.\Phi_1 + b.\Phi_2$, les paramètres a et b se trouvant liés par $a + b = 1$. En pratique, les solutions particulières ont été calculées par la méthode de Runge-Kutta [14], à l'aide du calculateur électronique Gamma de la Compagnie Bull (*) et le problème a été poursuivi à l'aide de l'Ordinateur IBM 704 de la Société IBM France (*) selon la méthode d'Adams. Les difficultés relatives aux pas d'intégration ne nous ont toutefois pas permis d'arriver à une solution entièrement satisfaisante car nous avons constaté que la dérivée seconde $\Phi''_y(\varphi_y)$ n'était pas exactement nulle pour $\varphi_y = 0$ ni surtout pour $\varphi_y = \pi$, en même temps qu'une certaine irrégularité (aplatissement de la courbe) apparaît pour $\Phi'(\pi/2)$ (voir *fig.* 6 et 7).

c) *Calcul de la susceptibilité* χ_{yy}. — Connaissant le terme de Langevin χ^L_{yy} (cf. tableau II), nous pouvons maintenant obtenir la susceptibilité suivant l'axe Oy par

$$\chi_{yy} = \chi^L_{yy} \cdot \frac{\int_0^\pi F_y(\varphi_y)[1 - \Phi'_y]\,d\varphi_y}{\int_0^\pi F_y(\varphi_y)\,d_y}$$

$$= -9{,}46.10^{-6} \times 0{,}3212 = -3{,}03.10^{-6}.$$

Ce résultat peut paraître en contradiction avec le théorème fondamental de la méthode de variation puisque nous devrions obtenir une valeur absolue inférieure à $2{,}87.10^{-6}$ (cf. tableau II) en intégrant directement l'équation (26′). En réalité, cette divergence n'est qu'apparente et due seulement au fait que la fonction Φ_y utilisée est seulement très proche de la solution rigoureuse, ainsi que nous avons pu le constater en effectuant de très légères modifications empiriques de Φ_y et en employant la formule complète

$$|\chi_{yy}| < \frac{e^2}{4mc^2} \int_0^{2\pi} F_y(\varphi_y)[(1 - \Phi'_y)^2 + 4\Phi_y^2]\,d\varphi_y \quad (31)$$

où il n'est plus nécessaire de supposer que Φ_y est solution exacte de (26′). Nous avons trouvé de cette façon des résultats pratiquement identiques à $-2{,}87.10^{-6}$ mais cependant sans aucune amélioration significative. A titre indicatif, pour les fonctions Φ_y et Φ'_y qui nous sont apparues comme les meilleures, un certain nombre de valeurs numériques sont portées sur le tableau III.

TABLEAU III

φ_y	F_y	Φ_y	Φ'_y
0°	0,0057	0	— 0,89
10°	0,0061	— 0,151	— 0,83
20°	0,0072	— 0,285	— 0,70
30°	0,0091	— 0,390	— 0,51
40°	0,0140	— 0,455	— 0,25
50°	0,0261	— 0,469	+ 0,07
60°	0,0746	— 0,421	+ 0,49
70°	0,3309	— 0,315	+ 0,71
80°	0,8906	— 0,182	+ 0,80
90°	1,4345	— 0,039	+ 0,83
100°	0,8908	+ 0,103	+ 0,80
110°	0,4460	+ 0,231	+ 0,66
120°	0,2076	+ 0,329	+ 0,46
130°	0,0998	+ 0,387	+ 0,22
140°	0,0540	+ 0,399	— 0,09
150°	0,0344	+ 0,359	— 0,38
160°	0,0258	+ 0,271	— 0,63
170°	0,0219	+ 0,144	— 0,79
180°	0,0202	0	— 0,84

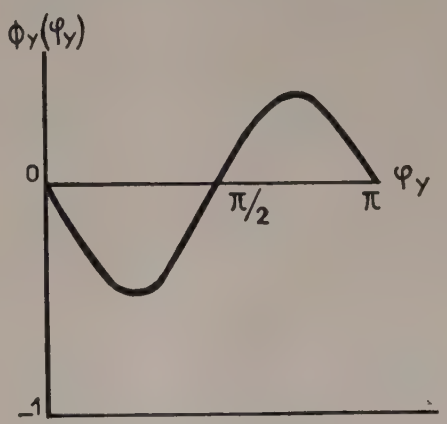


FIG. 6.

V. **Conclusions.** — On voit que si les complications de méthode ont très sensiblement amélioré les résultats numériques pour la direction perpendiculaire au plan du cycle benzènique, il n'y a par contre pas de modification pratique pour les directions parallèles à ce plan. Si nous admettons que la

(*) Qu'il nous soit permis de remercier ici les ingénieurs de la Société IBM France et de la Société Bull pour l'attachement qu'ils ont apporté à notre problème et les nombreux conseils qu'ils n'ont cessé de nous prodiguer.

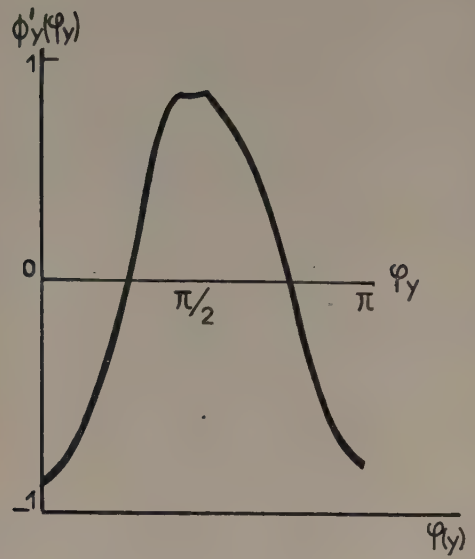


FIG. 7.

correction pour les orbitales π dégénérées est du même ordre de grandeur que celle valable pour l'orbitale symétrique, ce qui semble logique puisque les densités électroniques partielles ont les mêmes symétries, nous obtenons en définitive

$$\chi_{zz} = -93{,}64.10^{-6} \text{ (erreur de 0,6 \%)}$$

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = -47{,}74.10^{-6} \text{ (erreur de 33,7 \%)}$$

$$\chi_M = -63{,}04.10^{-6} \quad \text{et} \quad \Delta = 45{,}90.10^{-6}.$$

Le résultat pour l'anisotropie Δ peut sans doute être considéré comme très légèrement amélioré par rapport à celui obtenu par Itoh, Ohno et Yoshizumi à l'aide de la méthode de London [6] pour les électrons π, soit $\Delta_\pi = 38{,}2.10^{-6}$ car en ajoutant à ce Δ_π $5{,}28.10^{-6}$, qui correspond suivant nos calculs à la contribution des électrons σ à l'anisotropie, on trouve seulement $\Delta = 43{,}5.10^{-6}$ au lieu de $57{,}4.10^{-6}$ expérimental.

Manuscrit reçu le 8 avril 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] PACAULT (A.), in PRIGOGINE (I.), « Advances in chemical physics », III (à paraître).

[2] PACAULT (A.), LEMANCEAU (B.) et JOUSSOT-DUBIEN (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1305. HOARAU (J.), LUMBROSO (N.) et PACAULT (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1702.

[3] TILLIEU (J.) et GUY (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 1203 et 1283. TILLIEU (J.), *Ann. Physique*, 1957, **2**, 471 et 631.

[4] LONDON (F.), *J. Physique Rad.*, 1937, **8**, 397 et par exemple. BERGMANN (E. D.), HOARAU (J.), PACAULT (A.) et PULLMAN (A. et B.), *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 474. HOARAU (J.), *Thèse*, Paris, 1954. MCWEENY (R.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 261 et 921 ; 1952, **65**, 839 ; 1953, **66**, 714. MAYOT (M.), BERTHIER (G.) et PULLMAN (B.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 652 et 717 ; 1952, **13**, 15.

[5] PAULING (L.), *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673. NATHANS (M. W.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 741.

[6] ITOH (T.), OHNO (K.) et YOSHIZUMI (H.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 947.

[7] GUY (J.) et TILLIEU (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 382 ; 1956, **242**, 1279.

[8] SLATER (J. C.), *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.

[9] COULSON (C. A.), *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 388 ; *Proc. Phys. Soc.*, A, 1942, **54**, 51.

[10] Cf. par exemple EYRING (H.), WALTER (J.) et KIMBALL (G. E.), Quantum Chemistry, 1944, 257.

[11] GUY (J.), BAUDET (J.) et TILLIEU (J.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 59.

[12] GUY (J.) et TILLIEU (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 801.

[13] Cf. par exemple HARTREE (D. R.), Numerical Analysis, Oxford, 1958, 102.

[14] Cf. par exemple MARGENAU (H.) et MURPHY (G. M.), The Mathematics of Physics and Chemistry, 1943, 469.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1961, p. 845.

N° 86. — SUR LE FAIBLE PARAMAGNÉTISME INDÉPENDANT DE LA TEMPÉRATURE,

par Jean BAUDET.

[*Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 20.4.61.)

SOMMAIRE

Nous avons vu (2) que la susceptibilité magnétique d'une substance pour une direction quelconque du champ magnétique pouvait s'écrire :

$$X_{uv} = X_{uv}^{L} + X_{uv}^{+}.$$

Dans le cas où la molécule ne possède pas de moment permanent, c'est-à-dire pour les molécules qui peuvent toujours être décrites par une fonction propre réelle, il apparaît que le terme paramagnétique doit rester inférieur à la valeur absolue du terme diamagnétique, sauf comportement singulier des fonctions de variation au voisinage des surfaces nodales de la fonction propre.

Or, un certain nombre de molécules possède un faible paramagnétisme indépendant de la température. Jusqu'à présent, on l'expliquait par la prépondérance du 2e terme (terme de haute fréquence de van Vleck) sur le premier.

Un examen bibliographique de la question nous a montré que la vérification de la constance du paramagnétisme avait été effectuée avec très peu de précision.

Nous avons donc réalisé un appareil permettant d'effectuer des mesures de variation de susceptibilité magnétique entre 100 et 1 300 °K sans modifier la position de la substance dans le champ magnétique.

Nous avons pu vérifier que la susceptibilité magnétique de ces composés était indépendante de la température avec une meilleure précision que les auteurs précédents. Nous n'avons malheureusement aucune théorie à proposer pour expliquer ce phénomène.

Les méthodes quantiques ([1], [2]) de calcul des susceptibilités diamagnétiques ont permis d'écrire celles-ci pour une direction quelconque du champ magnétique sous la forme :

$$\chi_{uv} = \chi_{uv}^{L} + \chi_{uv}^{+} \qquad (u, v = xy \text{ ou } z).$$

Le premier terme χ^{L}_{uv} est diamagnétique et correspond au terme de Langevin ([3]) en mécanique classique.

Le deuxième terme χ^{+}_{uv} est paramagnétique, c'est le terme correctif obtenu par van Vleck ([1]) en mécanique quantique; il est aussi appelé terme de haute fréquence.

La méthode de variation proposée par Guy et Tillieu permet de calculer avec une bonne approximation la susceptibilité magnétique des molécules organiques ([4]).

Examinons maintenant les résultats obtenus dans le cas de la molécule de benzène ([5]). La seule contribution calculée de la susceptibilité des électrons σ dans le plan de la molécule ($-39{,}28.10^{-6}$) est supérieure à la susceptibilité principale mesurée ($-35{,}70.10^{-6}$) qui est la somme de la contribution des électrons σ et π. La méthode de variation ayant jusqu'à présent fourni de bons résultats dans l'évaluation de la susceptibilité des électrons σ, il faudrait admettre pour pouvoir retrouver le résultat expérimental que la contribution des électrons π à la susceptibilité dans le plan de la molécule de benzène soit paramagnétique. Soit en d'autres termes à rechercher pour les orbitales π une fonction d'approximation g donnant le terme correctif χ^{+}_{uv} supérieur en valeur absolue au terme de Langevin χ^{L}_{uv}. Aucune des fonctions g envisagées ne donnant satisfaction, nous avons recherché s'il était mathématiquement possible ([6]) d'envisager une telle éventualité.

A. — Importance du terme correctif par rapport au terme de Langevin.

a) *Rappel des équations.*

Si ψ^0 est la fonction propre d'un système sans moment permanent, elle n'est pas dégénérée et peut toujours être supposée réelle.

Si u_i, v_i, w_i sont les coordonnées d'une particule i et u, la direction du champ magnétique, la fonction propre du système perturbé doit s'écrire :

$$\psi = \psi_0(1 + g_u \mathcal{H}_u) = \psi_0\left(1 + \frac{i\pi e}{hc} G_u \mathcal{H}_u\right)$$

Dans ces conditions à moins d'un comportement exceptionnel de G_u au voisinage des surfaces nodales

(discontinuité d'ordre infini), la susceptibilité magnétique du système composé de i particules peut s'écrire :

$$\chi_{uu} = \frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_i \left[-\int (v_i^2 + w_i^2)\,\psi_0^2\, d\tau + 2\int \psi_0^2 \frac{\partial Gu}{\partial \varphi_i}\, d\tau - \int \psi_0^2 / \mathrm{grad}\ Gu/^2 d\tau \right].$$

avec

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_i} = v_i \frac{\partial}{\partial w_i} - w_i \frac{\partial}{\partial v_i}$$

Où G_u est la fonction qui rend $\chi^+{}_{uu}$ maximum solution de

$$-\sum_i \frac{\partial}{\partial \varphi_i}(\psi_0^2) + \psi_0^2\, \Delta Gu + \mathbf{grad}\ Gu\ \mathbf{grad}\ \psi_0^2 = 0.$$

Multiplions par Gu et intégrons l'équation :

$$-\sum_i \int Gu \frac{\partial}{\partial \varphi_i} \psi_0^2\, d\tau + \int Gu\, \psi_0^2\, \Delta Gu\, d\tau + \int Gu\ \mathbf{grad}\ Gu\ \mathbf{grad}\ \psi_0^2\, d\tau = 0.$$

Ce qui donne après intégration par partie :

$$-\sum_i \int G_u \frac{\partial}{\partial \varphi_i} \psi_0^2\, d\tau = \int \psi_0^2 / \mathbf{grad}\ G_u/^2\, d\tau$$

$\frac{\partial}{\partial \varphi_i}$ étant un opérateur hermitique, nous avons la relation :

$$-\sum_i \int G_u \frac{\partial}{\partial \varphi_i} \psi_0^2\, d\tau = \sum_i \int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi_i}\, d\tau.$$

D'où l'égalité suivante

$$\sum_i \int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi_i}\, d\tau = \int \psi_0^2 / \mathbf{grad}\ G_u/^2\, d\tau.$$

b) *Cas d'un système monoélectronique.*

Considérons le carré du gradient de G_u en coordonnées semi-polaires u, ρ, φ,

$$/\mathbf{grad}\ G_u/^2 = \left(\frac{\partial G_u}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial G_u}{\partial \rho}\right)^2 + \frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\right)^2$$

tous les termes étant positifs, nous pouvons écrire :

$$/\mathbf{grad}\ G_u/^2 \geqslant \frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\right)^2$$

Multiplions par ψ_0^2 et intégrons :

$$\int \psi_0^2 / \mathrm{grad}\ G_u/^2\, d\tau \geqslant \int \frac{\psi_0^2}{\rho^2}\left(\frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\right)^2$$

Multiplions les deux côtés de l'inégalité par la quantité toujours positive $\int \rho^2 \psi_0^2 d\tau$

$$\left[\int \rho^2\, \psi_0^2\, d\tau\right]\left[\int \psi_0^2 / \mathbf{grad}\ G_u/^2\, d\tau\right] \geqslant \left[\int \rho^2\, \psi_0^2\, d\tau\right]\left[\int \frac{\psi_0^2}{\rho^2}\left(\frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\right)^2\right]$$

Or l'inégalité de convexité de Holder (7)

$$[M(f)]^\alpha\, [M(h)]^\beta \geqslant M(f^\alpha h^\beta) \qquad \begin{pmatrix} \alpha \text{ et } \beta > 0 \\ \alpha + \beta = 1 \end{pmatrix}$$

donne ici, en posant $f = \rho^2$, $h = \frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\right)^2$; $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$

$$\left[\int \rho^2\, \psi_0^2\, d\tau\right]\left[\int \frac{\psi_0^2}{\rho^2}\left(\frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\right)^2 d\tau\right] \geqslant \left[\int \psi_0^2 \left|\frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\right| d\tau\right]^2 \geqslant \left[\int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\, d\tau\right]^2$$

Il en résulte :

$$\left[\int \rho^2\, \psi_0^2\, d\tau\right]\left[\int \psi_0^2 |\mathbf{grad}\ G_u|^2\, d\tau\right] \geqslant \left[\int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\, d\tau\right]^2$$

Soit :

$$\left[\int \rho^2\, \psi_0^2\, d\tau\right] \geqslant \left[\int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi}\, d\tau\right]$$

multiplions les deux termes par $\frac{Ne^2}{4mc^2}$, nous obtenons la relation $/\chi^L{}_{uu}/ \geqslant \chi^+{}_{uu}$.

c) *Généralisation à un système contenant plusieurs particules.*

Dans un système polyélectronique, nous pouvons écrire :

$$\sum_i \int \psi_0^2 |\mathbf{grad}_i\ G_u|^2\, d\tau \geqslant \sum_i \int \frac{\psi_0^2}{\rho_i^2}\left(\frac{\partial G_u}{\partial \varphi_i}\right)^2 d\tau$$

multiplions les deux membres par $\sum_i \int \rho_i^2 \psi_0^2 d\tau$

$$\left[\sum_i \int \rho_i^2\, \psi_0^2\, d\tau\right]\left[\sum_i \int \psi_0^2 |\mathbf{grad}_i\ G_u|^2\, d\tau\right] \geqslant \left[\sum_i \int \rho_i^2\, \psi_0^2\, d\tau\right]\left[\sum_i \int \frac{\psi_0^2}{\rho_i^2}\left(\frac{\partial G_u}{\partial \varphi_i}\right)^2 d\tau\right]$$

nous avons montré que pour chaque orbitale monoélectronique nous avions :

$$\left[\int \rho_i^2\, \psi_0^2\, d\tau\right]\left[\int \psi_0^2 |\mathbf{grad}_j\ G_u|^2\, d\tau\right] + \left[\int \rho_j^2\, \psi_0^2\, d\tau\right]\left[\int \psi_0^2 |\mathbf{grad}_i\ G_u|^2\, d\tau\right] \geqslant 2\left[\int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi_i}\, d\tau\right]\left[\int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi_j}\, d\tau\right] \quad (i \neq j)$$

Or, ψ_0 est antisymétrique et G_u symétrique donc :

$$\int \rho_i^2 \psi_0^2 \, d\tau = \int \rho_j^2 \psi_0^2 \, d\tau$$

$$\int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi_i} d\tau = \int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi_j} d\tau$$

et

$$\int \psi_0^2 |\mathbf{grad}_i \, G_u|^2 \, d\tau = \int \psi_0^2 |\mathbf{grad}_j \, G_u|^2 \, d\tau$$

nous pouvons donc écrire la relation suivante :

$$\left[\sum_i \int \rho_i^2 \psi_0^2 \, d\tau\right]\left[\sum_i \int \psi_0^2 |\mathbf{grad}_i \, G_u|^2 \, d\tau\right] \geqslant \left[\sum_i \int \psi_0^2 \frac{\partial G_u}{\partial \varphi_i} d\tau\right]^2$$

Soit $\chi^{L}_{uu} \geqslant \chi^{+}_{uu}$ pour un système polyélectronique :

Dans le cas de molécule ne possédant pas de moment permanent, c'est-à-dire ayant une fonction propre non dégénérée que l'on peut toujours supposer réelle, le terme diamagnétique de Langevin est donc toujours supérieur en valeur absolue au terme correctif de Van Vleck, sauf s'il fallait envisager une fonction G_u avec singularité au voisinage des surfaces nodales.

Si les composés faiblement paramagnétiques ont une fonction propre répondant aux conditions restrictives dans lesquelles nous nous sommes placés, l'explication, généralement admise de leur paramagnétisme ne pourra être fournie par la prépondérance du terme correctif de Van Vleck sur le terme diamagnétique de Langevin.

Nous avons donc entrepris l'étude expérimentale du magnétisme de quelques composés faiblement paramagnétiques.

B. — Étude bibliographique du faible paramagnétisme indépendant de la température.

a) *Définitions.*

Beaucoup de substances, éléments, ions, composés définis, possèdent un paramagnétisme indépendant de la température. Il en existe au moins trois formes.

Paramagnétisme dû aux électrons libres.

Découvert par Honda [8] et Owen [9], pour les métaux alcalins et alcalinoterreux il apparaît comme une conséquence directe de la théorie des électrons libres. L'expression de sa susceptibilité a été donnée par Pauli [10]. Il peut conduire à un paramagnétisme dépendant ou indépendant de la température suivant la valeur de celle-ci par rapport à la température de Fermi du composé étudié.

Couplage antiparallèle de moments de spin ou antiferromagnétisme.

Ce mécanisme proposé par Néel [11] explique de façon satisfaisante les propriétés des métaux, de beaucoup d'alliages et de diverses substances telles que Cl_6Fe_2. La loi de variation en fonction de la température dépend essentiellement du composé étudié.

Le paramagnétisme constant des ions à couche magnétique vide ou complète.

Ce paramagnétisme faible, découvert par Ishiwara [12], sur le permanganate, le bichromate et le ferrocyanure de potassium est indépendant de la température. Plusieurs types d'explications ont été proposées pour l'expliquer mais aucun ne semblent satisfaisant.

C'est ce type de paramagnétisme faible et indépendant de la température que nous nous proposons d'étudier.

b) *Historique.*

L'étude bibliographique des mesures de susceptibilités sur les composés à faible paramagnétisme indépendant de la température montre que celle-ci peut se diviser en trois parties :

Avant 1930 : Découverte du phénomène; puis généralisation aux éléments de la première série de transitions par Weiss et ses collaborateurs.

Entre 1930 *et* 1940 : Étude systématique de tous les éléments de transition qu'il est possible d'obtenir, le travail le plus important étant celui de W. Klemm et de ses collaborateurs.

Depuis 1940 : Quelques études sans idées directrices par des expérimentateurs isolant un corps nouveau ou désireux de compléter une systématique minérale.

Avant 1930 : P. Collet et P. Weiss [13] ont montré que le paramagnétisme faible est une propriété générale de tous les éléments de la première série de transition dans l'état de valence correspondant à une couche magnétique vide ou complète.

A partir de la susceptibilité moléculaire de MnO_4K, il est possible de retrancher la partie diamagnétique, déterminée par les systématiques, correspondant à l'oxygène,et au potassium; cette différence est appelée coefficient d'aimantation atomique.

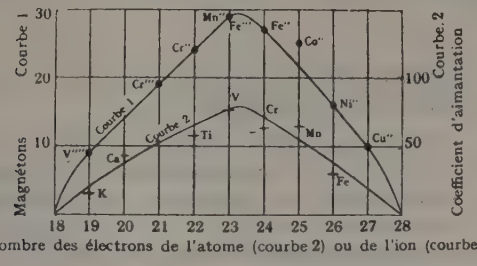
Les résultats de P. Collet sont les suivants :

TABLEAU I

Coefficient d'aimantation atomique de Mn, Co, Cr ($-\chi.10^6$).

Élément	Mn	Co	Cr
Molécule	MnO_4K	$Co(NH_3)_6Cl_3$	$Cr_2O_7K_2$
Coefficient atomique $\chi.10^6$	56,5	14,4	63,3

Ces auteurs ont montré que les composés ont une susceptibilité indépendante de la température entre 14° et 150° et les coefficients d'aimantation sont proportionnels aux moments que possèdent les autres atomes ayant le même nombre total d'électrons (Courbe de CABRERA).



Ainsi le titane ayant pour sous couche électronique $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^2$, $4s^2$ soit 22 électrons le chrome $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^5$ $4s^1$, soit 24 électrons et le chrome ionisé deux fois, Cr^{++} 22 électrons se place sur la même verticale de la courbe de CABRERA.

PERAKIS [14] complète cette première série d'éléments de transition par l'étude des composés du vanadium.

Entre 1930-1940 : La plupart des travaux sur le paramagnétisme faible ont été effectués entre 1930 et 1940. Nous les avons résumés dans le tableau II.

Colonne I. — Année de la parution du mémoire.
Colonne II. — Auteurs.
Colonne III. — Composés avec leur susceptibilité spécifique.
Colonne IV. — Température auxquelles ont été effectuées les mesures.

TABLEAU II

Susceptibilité magnétique spécifique des composés à faible paramagnétisme indépendant de la température ($+ \chi.10^6$).

Année	Auteurs	Composés	χ	Température en °K
1930	S. FREED et C. KASPER [15]	UO_2SO_4, 3 H_2O	— 0,023	69° à 293°
		WO_4Na_2	— 0,196	légères variation
		$Cr_2O_7K_2$	+ 0,096	de UO_2^{++} et des $Cr_2O_7K_2$.
1931	V. I. VAIDYANATHAN et SINGH [16]	$TiCl_4$	— 0,284	308°
	W. ALBRECHT et E. WEDEKING [17]	ReO_4K	— 0,134	300°
	F. G. GRAY et J. DAKERS [18]	CrO_4K_2	— 0,02	
		$Cr_2O_7K_2$	+ 0,10	
		$Cr_3O_{10}K_2$	+ 0,0955	300°
		$Cr_4O_{13}K_2$	+ 0,194	
		$Cr_5O_{16}K_2$	+ 0,32	
1932	W. SUCKSMITH [19]	UO_3		300°
1934	W. SCHÜTH et W. KLEMM [20]	Composé du rhénium		
		Re_2O	— 0,06	
		ReO_3K	— 0,11	90° à 292°
		ReO_3Cl	— 0,11	pas de variation
1935	N. PERAKIS et L. CAPATOS [21]	Composés du rhénium		
		ReO_4Co	+ 0,164	83° à 298°
		ReO_4Ag	— 0,133	pas de variation
		Re_2O_7	— 0,031	précision 20 %
		ReO_4NH_4	— 0,143	
		ReO_4K	— 0,135	
		ReO_4 Rb	— 0,132	
	P. HENKEL et W. KLEMM [22]	Composé hexafluoré de Mo		-
		W, U voir tableau III		90 à 300° légère variation de UF_6
1935	A. SERRES [23]	CeO_2	+ 0,13	300° à 80° pas de variation
1936	TREW [24]	CrO_4Tl_2	— 0,10	300°
	D. P. RAYCHANDURI et P. N. SENGUPTA [25]	TiO_2	0,074	
		V_2O_5	0,34	
		VO_3NH_4	0,120	300 à 600°
		VO_3Na	0,16	légères variations
		$Cr_2O_7K_2$	0,108	

TABLEAU II (suite)

Susceptibilité magnétique spécifique des composés à faible paramagnétisme indépendant de la température ($+ \chi.10^6$).

Année	Auteurs	Composés	χ	Température en °K
—	—	—	—	—
1937	A. Nicoleau [26]	Sulfate et nitrate de UO_2^{++}	0,35	300 à 370° pas de variation
	G. Foex [27]	Siliciure de Cr, Fe, Mn, Co		300°
1939	G. Foex [28]	$Ce(SO_4)_2$ 4 H_2O	— 0,23	
	W. Tilk et W. Klemm [29]	article général		
1940	H. Haraldsen et R. Bahken [30]	UO_3	+ 0,448	300°

Ils montrent que le phénomène de paramagnétisme faible indépendant de la température est une propriété générale de tous les éléments, de toutes les séries de transitions dans l'état de valence correspondant à une couche magnétique vide ou complète.

Quelques auteurs ont cherché à vérifier que ce paramagnétisme faible était effectivement indépendant de la température, d'autres l'ont admis et ont déterminé sa valeur. Le phénomène de paramagnétisme normal augmentant fortement avec la décroissance de la température, les auteurs ont cherché à effectuer des mesures entre — 195° et 25 °C. Mais la plupart d'entre eux ne possédaient que des appareils adaptés à la mesure des paramagnétiques vrais et n'ont observé aucune variation. Ainsi Perakis et Capatos admettent une précision de 30 % pour la détermination de la susceptibilité atomique du rhénium. Cependant, Freed et Kasper, utilisant une balance très sensible (1‰) en atmosphère hydrogénée, annoncent une légère décroissance de la susceptibilité de l'ion UO_2^{++} en fonction de la décroissance de la température. Cette variation est contraire à celle que donnerait une impureté paramagnétique.

P. Henkel et W. Klemm observent aussi cette variation, mais ils l'attribuent à une erreur d'expérience et s'en servent comme critère de la pureté de leur produit.

Seuls Raychandhuri et Sengupta ont cherché à mesurer la variation des susceptibilités magnétiques en augmentant fortement la température. Ils opéraient sur une balance du type de Weiss dans l'air. Ils ont trouvé des variations de la susceptibilité du bichromate de potassium compatibles avec les résultats de Freed et Kasper (augmentation du paramagnétisme avec l'augmentation de la température), et une variation inverse pour le pentoxyde de vanadium et pour le permanganate de potassium mais ils doutent de la pureté de ces produits.

Le travail d'ensemble le plus important relatif à cette période est celui de l'école de Klemm. Ses résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

TABLEAU III

Susceptibilité des composés à paramagnétisme faible.
Mesures de W. Klemm T = 293 °K.

Substance	$\chi_{sp}.10^6$	$\chi_{mol}.10^6$	$\chi_{at}.10_3$
—	—	—	—
CrO_3	+ 0,40	+ 40	+ 79
$K_2Cr_2O_7$	+ 0,10	+ 15	+ 72
$Na_2Cr_2O_7$	+ 0,21	+ 28	+ 76
K_2CrO_4	— 0,02	— 4	+ 72
Na_2CrO_4	+ 0,07	+ 11	+ 68
MoO_3	+ 0,02	+ 3	+ 48
K_2MoO_4	— 0,16	— 38	+ 44
Na_2MoO_4	— 0,10	— 21	+ 42
MoF_6	— 0,12	— 26	+ 27
WO_3	— 0,06	— 14	+ 35
K_2WO_4	— 0,18	— 59	+ 27
Na_2WO_4	— 0,14	— 41	+ 26
WF_6	— 0,13	— 40	+ 81
WCl_6	— 0,18	— 71	+ 81
$UO_2(NO_3)_2$	+ 0,06	+ 24	+ 107
UO_3	+ 0,26	+ 60	+ 132
$K_2U_2O_7$	+ 0,18	+ 60	+ 132
$Na_2U_2O_7$	+ 0,21	+ 66	+ 129
UF_6	+ 0,12	+ 43	+ 106

Après 1940 : Après 1940, il y a peu de travaux expérimentaux d'ensemble sur le paramagnétisme faible et indépendant de la température. Des auteurs possédant des composés nouveaux ou désireux de compléter les systématiques expérimentales ont effectué quelques mesures sur ces composés. Les résultats expérimentaux concernant les paramagnétiques faibles étant parfois très divergents en raison de la difficulté des mesures (les forces engendrées par ces composés étant pratiquement nulles) et de la difficulté des purifications, J.D.C. Cuevas [31] en 1948 a surtout voulu vérifier que le faible paramagnétisme indépendant de la température avait bien un fondement physique. Pour cela, il a soigneusement purifié un certain nombre de chromates et de permanganates et en a mesuré la susceptibilité. Ses résultats sont donnés dans le tableau IV avec

les résultats obtenus par divers auteurs sur les même composés.

TABLEAU IV

Susceptibilité magnétique des composés à faible paramagnétisme (Mesures de J.D.C. Cuevas comparées à celles d'autres auteurs.) (T = 293 °K.)

Substance	$\chi_{sp}.10^6$	$\chi_M.10^6$	Auteur
CrO_4Li_2	+ 0,16	+ 20,7	Cuevas (31)
CrO_4Na_2	+ 0,098	+ 15,8	Cuevas (31)
		+ 19,4	Gray et Dakers (18)
		+ 11	Tilk et Klemm (29)
CrO_4K_2	— 0,03	— 6,64	Cuevas (31)
		0,0	Gray et Dakers (18)
		— 4	Tilk et Klemm (29)
CrO_4Cs_2	— 0,14	— 52	Cuevas (31)
CrO_4Tl_2	— 0,10	— 53	Cuevas (31)
		— 39,3	Trew (24)
CrO_4Mg	+ 0,17	+ 24	Cuevas (31)
CrO_4Ba	— 0,02	— 6,06	—
MnO_4K	+ 0,18	+ 27,8	—
		24,2	Raychadhuri et Sengupta (25)
		27,7	Ishiwara (12)
		28,5	Wedekind (32)
MnO_4Cs	+ 0,014	+ 3,53	Cuevas (31)
MnO_4Ag	+ 0,08	17,4	—
		— 63,5	Bhatnagar (33)
SO_4Tl_2	— 0,235	— 118,5	Cuevas (31)
		— 126	Meyer (34)
		— 112,6	Teew (24)

En même temps, Eyk (35) mesurait la susceptibilité du tétrachlorure de titane car ce composé comme le tétrabromure de titane (41) possède une rotation magnétique moléculaire donc une constante de Verdet négative.

Afin de compléter les systématiques expérimentales des composés minéraux, Bedwell, Spencer et Trew (36) ont mesuré selon la méthode de Gouy la susceptibilité des vanadate, chromate et bichromate d'ammonium.

	$\chi_{sp}.10^6$	$\chi_M.10^6$
VO_3NH_4	— 0,069	— 8,1 ± 0,23
$CrO_4(NH_4)_2$	— 0,007	— 1 ± 0,38
$Cr_2O_7(NH_4)_2$	— 0,150	— 37,8 ± 0,75

De même Pacault et Souchay (37) ont déterminé celle de tungstates et de molybdates.

	$\chi_{sp}.10^6$	$\chi_{sp}.10^6$ selon Klemm
WO_3	— 0,068	— 0,06
WO_4Na_2	— 0,132	— 0,14
WO_4Ca	— 0,130	—
MoO_4Na_2	— 0,103	— 0,10
MoO_4Ca	— 0,099	—

Dans une longue étude sur les alliages métalliques du fer, chrome, cobalt et manganèse avec le silicium ou l'aluminium, Foex (38) a montré que ces divers alliages possédaient des propriétés magnétiques identiques à celles qu'ils possèdent dans les combinaisons à sous-couches magnétiques vides ou complètes.

Dans une série de détermination de susceptibilités principales de monocristaux minéraux, Mookherjee (39) a déterminé celle du chromate et du permanganate de potassium.

La Blanchetais (40) étudiant une série d'oxyde de terre rare a mesuré la susceptibilité magnétique des oxydes de lantane La_2O_3 et de cerium CeO_2 entre 70° et 300 °K.

	$\chi.10^6$	$\chi.10^6$ (bibliographie)
La_2O_3	— 0,24	— 0,15 (45)
CeO_2	+ 0,10	+ 0,13 (23)

Nelson, Boyd et Smith (42) ont étudié quelques composés du rhénium entre 78° et 402 °K. Ils ont trouvé une susceptibilité indépendante de la température.

	$\chi.10^6$	$\chi.10^6$ (bibliographique)
ReO_4NH_4	— 0,14	— 0,143 (21)
ReO_4K	— 0,135	— 0,135 (21)
		— 0,134 (17)
Re_2O_7	— 0,03	— 0,031 (21)

Sirkin et Beloovq (43) étudiant les composés de l'osmium entre 77° et 292 °K trouvent aussi une susceptibilité indépendante de la température.

	$\chi.10^6$	$\chi_M.10^6$
O_sO_4	— 0,048	— 12,5
O_sO_3NK	— 0,098	— 28,5

J. Roch (58) trouve pour V_2O_5 une susceptibilité indépendante de la température entre 100° et 400 °K ($\chi_{sp} = + 1,1.10^{-6}$).

b) *Interprétations.*

Le phénomène de paramagnétisme faible indépendant de la température est généralement expliqué qualitativement par la formule de Van Vleck :

$$\chi_{uu} = \frac{Ne^2}{4mc^2}(\psi_0/v^2 + w^2/\psi_0) + \frac{Ne^2}{2m^2c^2}\sum_{n\neq 0}\frac{(\psi_0/M_u/\psi_n)^2}{E_n - E_0}.$$

Le premier terme est toujours diamagnétique, et le deuxième, aussi appelé terme de haute fréquence est toujours paramagnétique.

Les corps faiblement paramagnétiques sont généralement plus colorés que les corps diamagnétiques ce qui signifie que les fréquences d'absorption correspondant aux transitions intramoléculaires sont plus faibles, donc le dénominateur du deuxième terme de χ^+_{uu} est plus petit, ainsi le deuxième terme augmente et deviendrait prépondérant. Cette explication séduisante a été proposée par la majeure partie des auteurs, notamment par Freed et Kasper (15), Klemm (22). C'est ainsi que les permanganates, esl chromates et les uranates présentent un para-

magnétisme beaucoup plus important que les molybdates et tungstates pratiquement incolores. Cependant il n'y a pas de relation simple entre la forte coloration et l'importance du paramagnétisme. Ainsi UF_6 *incolore* présente le même paramagnétisme que UO_3 fortement coloré en *rouge*.

La relation précédente est une approximation d'une formule plus générale ([46], [15]) :

$$\chi_{uu} = \frac{Ne^2}{4mc^2}(\psi_0/v^2 + w^2/\psi_0) + \frac{Ne^2}{6hm^2c^2}\frac{\sum_{n\neq 0}\frac{(\psi_0/M_u/\psi_n)^2 e^{-W_n/kT}}{\nu_n - \nu_0}}{\sum_n e^{-W_n/kT}}$$

Freed et Kasper l'utilisent pour expliquer la très légère variation de la susceptibilité de l'ion UO_2^{++} en fonction de la température.

Le calcul de Van Vleck et Franck (1929) sur la molécule d'Hydrogène a montré que le second terme était de l'ordre de 10 % du terme de Langevin, aussi S.S. et D.S. Datar ([47]) pensent que l'explication donnée par la majeure partie des auteurs pour expliquer le phénomène de paramagnétisme faible est insuffisante. Il l'attribue à des moments de spins résiduels provenant d'imperfection d'accouplement.

A partir des données des rayons X, ils calculent le nombre de spins résiduels : 0,0571 spin libre par atome de chrome. Ce qui serait suffisant pour expliquer le paramagnétisme mais non pour expliquer son indépendance avec la température.

Sirkin et Dyatkina ([48]) pensent comme S. S. et D. S. Datar que les molécules des métaux de transition dans l'état de valence saturé ont un certain nombre de spins résiduels.

Mookherjee ([39]) trouve une anisotropie relativement importante dans le chromate de potassium, il pense que le paramagnétisme n'est pas dû au spin comme le pensent S. S. et D. S. Datar car il serait isotrope, aussi l'attribue-t-il à des moments orbitaux incomplètement compensés selon la théorie de Van Vleck ([48]) et de Horward ([49]). Or l'anisotropie diamagnétique en donne une explication suffisante.

Aucune de ces dernières explications ne semble satisfaisante. En effet s'il s'agit d'un certain nombre de spins libres on comprend mal pourquoi ils ne se désorienteraient pas en fonction de la température ou alors il faudrait que la distribution des électrons dans les divers états excités compense exactement la variation de l'orientation des spins avec la température.

L'effet d'un moment orbital incomplètement compensé n'a généralement lieu que pour les molécules qui dans un état très dispersé possèdent un moment orbital et pour lesquelles le champ cristallin est tel qu'il lève incomplètement la dégénérescence. Les molécules envisagées ne possédant pas naturellement un moment, cette explication nous semble improbable.

Si les molécules envisagées peuvent être décrites par une fonction propre réelle pure, nous avons montré ([6]) que le terme χ^{+}_{uu} était toujours inférieur au terme χ^{L}_{uu}. Donc l'explication généralement admise et fondée sur l'interprétation qualitative de la formule de Van Vleck ([46]) n'est plus correcte.

Or les mesures des variations de susceptibilités en fonction de la température sont peu précises, Perakis et Kapatos ([21]) donnent une précision de 30 % sur la constance des composés du rhénium. Nelson, Boyd et Smith admettent une précision de 2 % sur les vrais paramagnétiques et ne la précisent pas tellement elle est faible pour les composés faiblement paramagnétiques.

Vu le peu de précision avec laquelle cette constance du paramagnétisme est jusqu'à présent vérifiée, nous avons construit un appareil spécialement adapté à la mesure de la variation des susceptibilités des corps faiblement paramagnétiques.

C. — Description d'un nouvel appareil de mesure des variations de susceptibilité magnétique.

Cet appareil particulièrement conçu pour étudier les variations de la susceptibilité magnétique d'une substance en fonction de la température peut fonctionner sous vide et en atmosphère conditionnée ([55]).

La mesure de la variation de la susceptibilité est ramenée à celle d'une force engendrée par une induction magnétique selon la méthode de Faraday.

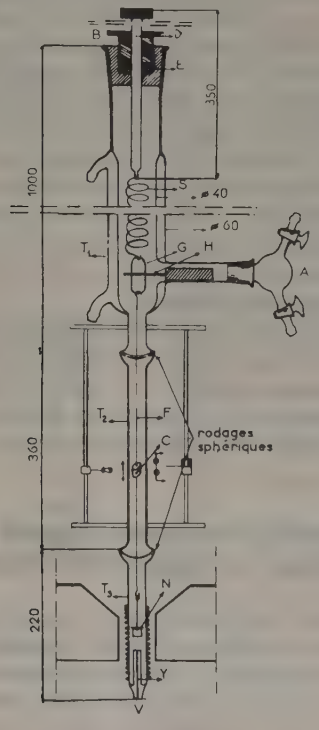
L'appareil comprend essentiellement une spirale de métal ou de quartz, à laquelle est suspendue la substance. L'induction magnétique, en agissant sur celle-ci modifie la longueur de la spirale dont la variation est enregistrée à l'aide d'un suiveur de déplacement.

a) *Description de l'appareil.*

L'appareil comprend essentiellement :

1) Un support vertical sur lequel est fixé par des attaches réglables un long tube de verre T divisé en trois parties. La partie supérieur T_1, de diamètre intérieur de l'ordre de 40 mm, est thermostatée et abrite la spirale S, la partie intermédiaire T_2 est prospectée par le suiveur de spot, la partie inférieure T_3, en quartz, protège l'échantillon étudié. Ce tube porte un bobinage et un capillaire Y pour le thermocouple V. Il peut être plongé dans un récipient de Klegecel contenant de l'azote liquide, ce qui permet d'obtenir des températures variant de 80° à 290 °K en alimentant le bobinage en courant

continu. Si on remplace le bain d'azote par un réfrigérant à eau qui protège les pièces polaires, on peut alors obtenir des températures variant de 290° à 1 300 °K.



Ce dispositif permet donc de prospecter un large intervalle (80°-1300 °K) de température sans modifier la position du dispositif de mesure et sans toucher à l'échantillon. Celui-ci, contenu dans une nacelle N ou mis en pastille, est suspendu à la spirale par un fil de verre ou de quartz F qui porte un cache cylindrique C.

L'orifice latéral A sert à conditionner l'atmosphère du tube (vide, gaz inerte, gaz devant entrer en réaction avec l'échantillon). L'orifice supérieur B permet d'introduire la spirale et de régler sa hauteur dans le tube T_1 grâce à la tige D mobile dans un presse-étoupe E. Le fil F est relié à la spirale S par l'intermédiaire d'un anneau elliptique G dans lequel peut entrer sans y toucher une fine tige métallique H, dont on verra le rôle ultérieurement, et que l'on peut escamoter à l'aide d'un aimant permanent.

2) Un suiveur de déplacement capable d'enregistrer les déplacements verticaux du cache C donc de l'échantillon. Ce suiveur est décrit ailleurs ([49]), on en rappelle simplement le principe.

Un chariot se déplaçant verticalement sur deux tiges parallèles est équilibré par des contrepoids de telle sorte que sa position soit indifférente. Il porte un dispositif optique éclairant deux photocellules montées en opposition. Si l'éclairement des cellules n'est pas le même, un courant continu prend naissance. Après amplification il asservit un moteur actionnant le chariot. Celui-ci se déplace alors jusqu'au moment où les deux cellules ont à nouveau le même éclairement, c'est-à-dire lorsque le cache les obscurcit également. Un potentiomètre est solidaire du moteur, sa tension est appliquée à un enregistreur, L'appareil permet de déceler le 1/200ième mm.

3) Un électroaimant classique monté sur un socle pouvant se déplacer verticalement. Son alimentation est stabilisée et la valeur de l'induction est indépendante du temps.

b) *Principe de la mesure.*

L'échantillon étant en place dans l'atmosphère convenable, on règle grâce à la tige D la position de la spirale S pour que la tige H soit au centre de l'anneau G. Son rôle est d'éviter la brusque remontée de la spirale en cas de rupture dans la partie inférieure et de faciliter les manipulations sur la nacelle en limitant les oscillations de la spirale. Ce dispositif permet en outre de garder sensiblement constant le niveau de la nacelle dans le tube. Le suiveur de spot est convenablement étalonné. L'électroaimant est en position basse, c'est-à-dire que l'induction magnétique est pratiquement négligeable au niveau de la substance. L'ensemble est en équilibre. L'électroaimant est alors mis en mouvement. Il s'approche lentement de la nacelle qui subit une force engendrant un déplacement enregistré par le suiveur de spot. Celui-ci passe par un maximum lorsque la substance est dans le plus grand gradient de champ (méthode de Faraday).

Dans ces conditions la susceptibilité magnétique à la température T est donnée par la formule :

$$\chi = \lambda\left(\chi^0 - \frac{\varkappa a^0}{\rho^0}\right) + \frac{\varkappa}{\rho}$$

ou χ, χ^0, $\varkappa_a$, $\varkappa_a{}^0$, ρ et ρ^0 sont respectivement aux températures T et T_0, la susceptibilité spécifique de l'échantillon, la susceptibilité volumique du milieu ambiant et le poids volumique de l'échantillon. λ est le rapport des forces exercées sur l'échantillon aux températures T et T_0.

Si η et η_0 sont les déviations obtenues sur la coupelle vide, d et d_0 celles obtenues sur la coupelle pleine de l'échantillon aux températures T et T_0,

nous avons :

$$\lambda = \frac{d - \eta}{d_0 - \eta_0}$$

Dans le cas particulier où la mesure est faite dans le vide, la formule peut s'écrire :

$$\chi = \lambda \chi^0.$$

Performance.

La performance de l'appareil dépend directement de la spirale utilisée. Des spirales de quartz, utilisables sans trop de difficultés, ont des élongations de 1 $mm.mg^{-1}$. Il est plus commode d'utiliser, parce que moins fragiles des spirales d'élinvar d'élongation 0,2 $mm.mg^{-1}$. Dans ces conditions des variations de force de 2/100 mg environ sont décelables. La précision $\frac{\Delta\chi}{\chi}$ dépend naturellement de la susceptibilité de l'échantillon.

D. — Résultats expérimentaux.

Nous avons sélectionné un certain nombre de composés à faible paramagnétisme indépendant de la température :

CrO_4K_2, $Cr_2O_7K_2$, MoO_3, WO_3, TiO_2.

Les chromate et bichromate de potassium, solubles dans l'eau ont été purifiés par recristallisation.

Les divers oxydes insolubles ont été traités par l'acide chlorhydrique redistillé afin d'éliminer les traces ferromagnétiques et paramagnétiques.

L'appareil précédemment décrit était surtout adapté à la mesure des variations de susceptibilité, il fut en conséquence nécessaire de mesurer la susceptibilité moyenne des composés afin de vérifier leur état de pureté magnétique.

a) *Contrôle de la pureté magnétique des produits.*

La mesure de la susceptibilité moyenne des produits a été effectuée à température ambiante et en fonction du champ magnétique sur une balance du type de Weiss [44] construite au laboratoire selon le modèle précédemment décrit [50]. Les résultats obtenus montrent que les susceptibilités sont indépendantes du champ et leurs valeurs ont été groupées dans le tableau V.

TABLEAU V

Susceptibilité magnétique des composés étudiés — ($\chi . 10^6$).

Composé	χ_{mes}	χ (bibliographie)
$Cr_2O_7K_2$	+ 0,11	+ 0,10 [18, 22]
CrO_4K_2	— 0,02	— 0,03 [22]
		— 0,02 [18]
WO_3	— 0,06	— 0,06 [22]
MoO_3	+ 0,02	+ 0,02 [22]
TiO_2	+ 0,06	+ 0,10 [40]
		+ 0,13 [23]

Les valeurs obtenues étant constantes après plusieurs purifications, et concordant avec les valeurs de la bibliographie, nous avons admis que les composés avaient une pureté magnétique correcte.

b) *Résultats des mesures de susceptibilité en fonction de la température.*

Les divers échantillons ont été agglomérés sous forme de cylindre de 0,8 mm de diamètre et de 0,6 mm de hauteur à l'aide d'un pot de presse en plexiglass. Généralement il a été nécessaire d'ajouter un peu d'eau à la poudre afin de la lier. Cette eau a été éliminée dans l'étuve à 150°. La pastille est posée sur un mince support de quartz précédemment étalonné en fonction de la température.

Les mesures de susceptibilités ont été effectuées à température ambiante puis à celle de l'ébullition de l'azote liquide sous la pression atmosphérique, puis à diverses températures supérieures à 300 °K sans qu'il soit nécessaire de modifier le dispositif de mesure ou l'orientation de la pastille.

Les résultats expérimentaux réunis dans le tableau suivant donnent la susceptibilité magnétique en unité arbitraire à diverses températures. L'erreur d'expérience est de l'ordre de plus ou moins une unité.

TABLEAU VI

Variation en fonction de la température de la susceptibilité magnétique de quelques composés de métaux de transition.

Composé — Température en °C	— 184°	20°	235°	290°	360°	450°
$Cr_2O_7K_2$ (para)	42,5	41,7	42,7	désagrègement des pastilles		
CrO_4K_2 (dia)	9,5	10,5	11	—	10	10
MoO_3 (para)	8,5	7,5	9	9,5	sublimation	
WO_3 (dia)	28	30	31,5	31,5	30	30,5
TiO_2 (para)	22	18	18,5	17,5	18	18,5

On peut dire que les susceptibilités magnétiques du chromate, du bichromate et de l'oxyde de molybdène sont indépendantes de la température à 2,5 % près pour le bichromate et à 10 % pour le chromate et l'oxyde de molybdène.

On a constaté une très légère augmentation du paramagnétisme de l'oxyde de Titane, et une très légère diminution du diamagnétisme de l'oxyde de tungstène à la température d'ébullition de l'azote liquide.

Ces variations compatibles avec la présence d'impuretés paramagnétiques persistent malgré les nombreux lavages à l'acide chlorhydrique redistillé. La présence de fer n'a pu être mise en évidence.

c) *Discussion des résultats.*

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que la susceptibilité paramagnétique faible du bichromate de potassium était indépendante de la température. Raychanduri et Sengupta [25] ont montré en utilisant une balance du type de Weiss que ce composé avait une susceptibilité légèrement dépendante de la température. Or une balance de Weiss ne permet pas d'opérer en atmosphère conditionnée et le sens de la variation observée par ces auteurs est compatible avec la variation de la susceptibilité due au milieu ambiant.

Nous avons donc effectué quelques expériences tendant à vérifier cette hypothèse.

α) *Introduction d'air dans la balance précédemment décrite.* — Nous avons pris trois pastilles de bichromate de potassium de 1,5 g environ, et avons mesuré la force produite par le champ magnétique en l'absence (S. A.) et en présence (A) d'air. Les résultats observés sont groupés dans le tableau suivant en prenant pour unité la susceptibilité magnétique à 20 °C.

TABLEAU VII

Pastille		T = 21°	111°	222°
(I)	A.	1	1,03	1,11
	S. A.	1	0,97	0,98
(II)	A.	1	1,06	1,10
	S. A.	1	1,02	1,04
(III)	A.	1	1,05	1,09
	S. A.	1	0,99	1

La susceptibilité en présence d'air augmente quand la température croît et tend vers la susceptibilité de la même pastille en l'absence d'air.

β) *Calcul de la correction due à la susceptibilité de l'air.* — La mesure de la susceptibilité d'un corps à la température T est faite par rapport à la susceptibilité de ce même corps à la température ambiante ($T_0 \neq 20$ °C) en général.

Si X X_0 η, η_0 sont respectivement les forces sur l'échantillon et sur la coupelle vide aux températures T et T_0, nous avons le rapport λ qui peut s'écrire sous la forme :

$$\lambda = \frac{X-\eta}{X_0-\eta_0} = \frac{\bar{K}-\bar{K}_a}{K_0^0-K_a^0}\cdot\frac{V}{V_0} = \frac{\bar{K}-\bar{K}_a}{\bar{K}_0^0-\bar{K}_a^0}\cdot\frac{\rho_0}{\rho}$$

puisque la masse de substance reste constante.

$\bar{K}$, $\bar{K}_0^0$ sont les susceptibilités volumiques de la substance aux températures T et T_0.

$\bar{K}_a$, $\bar{K}_a^0$ sont les susceptibilités volumiques du milieu ambiant aux températures T et T_0.

ρ, ρ_0 masses volumiques de la substance aux températures T et T_0.

V et V^0 volumes occupés par la substance aux températures T et T_0.

Si k est le coefficient de dilatation cubique de la substance, on a :

$$V = V^0(1 + k(T - To))$$

ou

$$\rho = \frac{1}{\rho^0}(1 + k(T - To))$$

Nous avons donc la susceptibilité massique :

$$\bar{\chi} = \frac{K}{\rho}\lambda\left(\bar{\chi}^0 - \frac{K_a^0}{\rho^0}\right) + \frac{\bar{K}_a}{\rho}.$$

Si la mesure est effectuée dans le vide, nous avons : $\chi = \lambda\bar{\chi}^0$.

Si la mesure est effectuée dans un milieu déterminé, il faut tenir compte de celui-ci.

En particulier, si la mesure a lieu dans l'air, nous avons :

4/5 d'azote en volume de susceptibilité massique [51] $\chi_{N_2} = -0{,}43.10^{-6}$;

1/5 d'oxygène de susceptibilité massique [51] $\chi_{O_2} = \frac{1}{32\,T}$ d'où

$$K_a = \chi_{N_2}\frac{4}{5}\cdot\frac{28}{22{,}4(1+\alpha(T-273))10^3} + \chi_{O_2}\cdot\frac{1}{5}\cdot\frac{32}{22{,}4(1+\alpha(T-273))10^3}$$

ce qui donne :

$$K_a = \left(-0{,}43 + \frac{10^6}{112\,T}\right)\frac{10^{-9}}{\alpha T}$$

d'où

$$\bar{\chi} = \left(\bar{\chi}^0 - \frac{K_a^0}{\rho^0}\right) + \frac{(1+k(T-To))}{\rho^0}\left(-0{,}43 + \frac{10^6}{112\,T}\right)\frac{10^{-9}}{\alpha T}$$

ou :

$$\bar{\chi} = \left(\bar{\chi}_0 - \frac{K_a^0}{\rho_0}\right) + \frac{10^{-6}}{\rho_0}\left[\frac{1}{T^2}(2430(1-k\,To)) + \frac{1}{T}(2430\,k - 0{,}117(1-k\,To) - 0{,}117\,k)\right]$$

Si on peut considérer comme négligeable la dilatation de la substance $k = 0$ et l'on obtient

$$\bar{\chi} = \lambda\left(\chi^0 - \frac{\bar{K}_a{}^0}{\rho^0}\right) + \frac{10^{-6}}{\rho^0}\left[\frac{2430}{T^2} - \frac{0{,}117}{T}\right]$$

$$= \lambda\left(\bar{\chi}^0 - \frac{K_a}{\rho^0}\right) + \frac{\Delta}{\rho^0}$$

et on peut tracer la courbe de correction due à la présence d'air

$$\Delta = 10^{-6}\left[\frac{2430}{T^2} - \frac{0{,}117}{T}\right]$$

Application au bichromate de potassium.

On peut faire l'hypothèse de l'invariabilité de χ^0 avec la température, et calculer la valeur de λ pour une élévation de 250° au-dessus de la température ambiante.

Pour le bichromate de potassium, on obtient :

$$\rho^0 = 2{,}5 \qquad T = 520$$
$$K_a{}^0 = 0{,}029\,10^{-6} \qquad \chi^0 = +\,0{,}10.10^{-6}$$
$$\lambda = \frac{\bar{\chi}^0 - \frac{\Delta}{\rho^0}}{\bar{\chi}^0 - \frac{K_a{}^0}{\rho^0}} \# 1{,}07.$$

La valeur moyenne obtenue pour $Cr_2O_7K_2$ sur la balance précédente en admettant la substance en présence d'air est : $\lambda = 1{,}10$.

v) *Essai de variation de la susceptibilité avec la température sur une balance du type de Weiss.* — Afin de vérifier les résultats obtenus par Raychanduri et Sengupta, nous avons effectué quelques manipulations sur une balance du type de Weiss.

Composé	ρ	χ^0	λ_{exp}	λ_{th}
$Cr_2O_7K_2$	2,69	0,11	1,1	1,07
CrO_4K_2	2,732	— 0,02	0,65	0,69
MoO_3	4,69	+ 0,02	1,50	1,40
WO_3	7,16	— 0,06	0,90	0,94
ClNa	2,165	— 0,5	1	0,985

Ce résultat montre que lorsque l'on veut étudier la variation de susceptibilité de composé à magnétisme extrêmement faible il faut conditionner le milieu dans lequel on travaille.

Conclusion.

Nous avons montré dans la première partie que pour une molécule décrite par une fonction propre réelle, le terme correctif de Van Vleck était toujours inférieur en valeur absolue au terme diamagnétique.

L'explication qualitative proposée par divers auteurs pour expliquer le phénomène de paramagnétisme faible indépendant de la température est donc insuffisante.

Le faible magnétisme de composés métalliques conducteurs et semi-conducteurs s'interprète bien grâce aux théories du gaz d'électrons libres. Les divers composés étudiés notamment TiO_2 [52] présentant des propriétés semi-conductrices nous avons pensé que ces substances pourraient avoir des faibles variations thermiques des propriétés magnétiques. On pourrait ainsi expliquer le faible magnétisme de ces substances par la présence dans le réseau cristallin d'un certain nombre d'électrons libres. L'examen du réseau cristallin [53] de ces composés ne serait pas contraire à cette hypothèse.

La résonnance paramagnétique électronique ne révèle pas de centres actifs dans ces substances [54] mais on sait que le champ cristallin peut élargir la raie de résonance et en empêcher l'observation.

Nous avons donc construit un appareil permettant de mesurer avec une bonne précision les variations de susceptibilités magnétiques en fonction de la température. Certains composés présentent une invariance de susceptibilité en fonction de la température. Des difficultés de purification semblent susceptibles d'expliquer la variation de la susceptibilité magnétique observée pour d'autres corps.

Il semble donc actuellement impossible d'expliquer d'une façon satisfaisante le faible paramagnétisme indépendant de la température.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. H. Van Vleck. — *The Theory of electric and magnetic susceptibilites*, 1932.
(2) J. Guy et J. Tillieu. — *C. R.*, 1954, **239**, 1203; 1954, **239**, 1283; 1955, **240**, 1402.
(3) P. Langevin. — *Ann. Chim. phys.*, 1905 (8), **5**, 70.
(4) J. Baudet. — *J. Chim. phys.* 1961, 228.
(5) J. Baudet, J. Tillieu et J. Guy. — *J. Phys.*, et *Rad.* 1960, **21**, 59,
(6) J. Guy, J. Tillieu et J. Baudet. — *C. R.*, 1958, **246**, 574.
(7) N. Boubaki. — *Eléments de mathématiques*, 1re partie, livre VI, chap. I, p. 11.
(8) K. Honda. — *Ann. Phys.* IV, 1910, **32**, 1027.
(9) M. Owen. — *Ann. Phys.* IV, 1912, **37**, 657.
(10) W. Pauli. — Congres Solvay 1930. *Les théories quantiques du magnétisme.*
(11) L. Neel. — *J. phys. Rad.* 7e *série*, 1932, **3**, 160.
(12) F. Ischiwara. — *Science Reports*, Tokio, 1914, **3**, 303.
(13) P. Collet et P. Weiss. — *C. R.*, 1924, **178**, 2146; 1926, **181**, 1057; 1926, **182**, 105; **183**, 1031.
(14) N. Perakis. — *C. R.*, 1927, **184**, 445-447; *J. Phys. et le radium*, 1927, **8**, 473.
(15) S. Freed et C. Kasper. — *J. amer. chem. Soc.*, 1936, **52**, 4671.
(16) V. I. Vaidyanathan et B. Singh. — *Ind. J. Phys.*, 1932, **7**, 1926.

(17) W. Albrecht et E. Wedeking. — *Naturwissenshaften*, 1931, **19**, 20.
(18) F. G. Gray et J. Dakers. — *Phil. Mag.*, 1931, **11**, 297; **7**, 9.
(19) W. Sucksmith. — *Phil. Mag. J. Sci.* (7), 1932, **14**, 1115,
(20) W. Schuth et W. Klemm. — *Z. für anorg. und. allg. Chem.* 1934, **220**, 193.
(21) N. Perakis et L. Kapatos. — *J. Phys. Radium* (7), 1935, **6**, 462.
(22) P. Henkel et W. Klemm. — *Z. anorg. und. allg. Chem.*, 1935, **222**, 71.
(23) A. Serres. — *J. Phys. et Radium.*, 1935, **6**, 339.
(24) V. G. C. Trew — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 1658.
(25) D. P. Raychandhuri et P. N. Sengupta. — *Ind. J. Phys.*, 1936, **10**, 245.
(26) A. Nicoleau. — *C. R.*, 1936, **205**, 655.
(27) G. Foex. — *J. Phys et Radium, Série* VII, 1938, **9**, 37, n° 1.
(28) G. Foex. — *C. R.*, 1939, **208**, 738.
(29) W. Tilk et W. Klemm. — *Z. anorg. und allg. Chemie*, 1939, **240**, 355.
(30) H. Haraldsen et R. Bahken. — *Naturwissenchaften*, 1940, **28**, 127.
(31) J. D. C. Cuevas. — *Univ. Microfilm* (*Ann. Arbor Michigan*). Pub. n° 1097.
(32) E. Wedekind et C. Horst. — *Ber.*, 1915, **48**, 105.
(33) S. C. Batnagar, B. Prakash et J. C. Maheshwan. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1939, **10** A, 150.
(34) S. Meyer. — *Ann. Physik.*, 1899, **68**, 325; 1899, **69**, 236.
(35) M. J. M. Van Eyck. — *Simon Stevin Wis. naturch. Tijdschr.*, 1948, **26**, 218.
(36) M. E. Bedwell, J. F. Spencer et V. C. G. Trew. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 217.
(37) A. Pacault et P. Souchay. — *Bull. Soc. chim.*, 1949, **16** D, 377, 386.
(38) G. Foex. — *J. Phys. Radium*, 1956 (7), **17**, 454; *C. R.*, 1954, **238**, 1283; *Helv. chim. Acta*, 1953, **26**, Fasc. 314, 199.
(39) A. Mookherjee. — *Indian J. Physic.*, 1944, **18**, 187; *Proc. Rajesthan Acad. Sci.*, 1950, **1**, 2.
(40) C. H. La Blanchetais. — *J. Rech. C.N.R.S.*, Fasc. 2, n° 29, p. 103-133.
(41) P. Fritsch. — *C. R.*, 1943, **217**, 447.
(42) C. M. Nelson, G. E. Boyd et W. T. Smith. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 348.
(43) K. Sirkin et B. N. Belovq. — *Dock. Acad. Nauck. S.S.S.R.*, 1955, **105**, n° 3, 517.
(44) P. Weiss. — *J. Phys. et le radium.*, 1911, **5**, 1275, 744, 895.
(45) W. Klemm et G. Hartlapp. — *Z.A.C.*, 1948, **256**, 37.
(46) J. H. Van Vleck. — *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 727; 1928, **31**, 587.
(47) S. S. et D. S. Datar. — *Ind. J. of Phys.*, Avril 1949, **23**, n° 4.
(48) J. H. Van Vleck. — *J. chem. Phys.*, **3**, 803.
(49) J. B. Harward. — *J. chem. Phys.*, **3**, 813.
(50) A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 470.
(51) P. W. Selwood. — *Magnetochemistry-Interscience publishers*, L.T.D. London, 1956.
(52) S. I. Gorelik. — *Zhur. Ekspthi. theoret. Fiz.*, 1951, **21**, 826.
(53) C. Hagg et A. Magneli. — *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1954, **235**, 4.
A. Byström, K. A. Wilhemi et O. Brottzen. — *Acta Chemica Scandinavia*, 1950, **4**, 1119-1131, 793.
(54) A. Carrington, D. J. E. Ingram. — *KAT. Lott.*, 1960; *Proc. Roy. Soc.*, A 254101.
(55) A. Pacault, J. Duchène et J. Baudet. — *C.R.*, 1960, **250**, 3611.
(56) K. Syrkin et M. E. Diatkina. — *Structure of molecules and the chemical bond*, London, 1950.
(57) J. Duchène et R. Desbard. — *Cat.* 56° *Exp. Soc. Fr. Phys.*, 1959, p. 109.
J. Duchène. — *III*° *Congrès International de la détergeance*, Colloque, Septembre 1960,
(58) J. Rock. — *C. R.*, 1960, **250**, 2167.

CONCLUSION

Après avoir défini le moment magnétique d'une particule en l'absence et en présence de champ magnétique et présenté l'hamiltonien classique et quantique du problème envisagé nous avons rappelé les deux méthodes quantiques permettant l'évaluation des susceptibilités diamagnétiques des électrons σ et π localisés. Ces deux méthodes permettent la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER avec des fonctions orbitales approchées. Elles donnent des résultats comparables pour la susceptibilité de la molécule d'hydrogène, mais seule la méthode de variation proposée par GUY et TILLIEU permet la détermination de la susceptibilité magnétique de toutes les liaisons non polaires à électrons σ et π localisés.

Nous avons appliqué la méthode de GUY et TILLIEU au calcul de la susceptibilité de la plupart des fonctions chimiques les plus fréquentes en chimie organique et obtenu ainsi une systématique magnétochimique théorique que nous avons comparée à la systématique expérimentale de PASCAL, PACAULT, HOARAU, après l'avoir résumée.

Dans le cas de divergence entre les résultats théoriques et expérimentaux, il fut possible de déterminer des paramètres donnant une meilleure concordance. Nous obtenons ainsi des renseignements permettant de préciser les constantes d'écran effectives ou la structure des molécules envisagées.

Dans le cas des cycles sous tension les divergences entre les résultats expérimentaux antérieurs et nos résultats théoriques nous ont amené à effectuer quelques mesures afin de confirmer ceux-ci. Nous sommes arrivés à la conclusion suivante : — la tension dans un cycle introduit un incrément diamagnétique.

Le calcul des susceptibilités principales moléculaires permet de préciser l'anisotropie des liaisons σ. Dans le cas des molécules simples on a pu comparer ces résultats à des résultats expérimentaux. Contrairement à ce qui est souvent admis l'anisotropie de ces liaisons n'est pas négligeable et peut atteindre 30 % de la susceptibilité moyenne.

Nous avons montré que la fonction d'approximation proposée par TILLIEU était une solution très convenable de l'équation aux dérivées partielles la définissant. C'est ce qui explique les bons résultats obtenus à l'aide de cette fonction au cours de l'étude de la susceptibilité magnétique des liaisons non polaires à électrons σ et π localisés.

Nous avons appliqué la méthode de variation au calcul des susceptibilités magnétiques principales de la molécule de benzène, Cette molécule a une importance essentielle dans l'étude des molécules à liaisons π délocalisées. La méthode de LONDON permet en effet de calculer l'anisotropie de toutes les molécules aromatiques en fonction de l'anisotropie de la molécule de benzène. Ceci nous a conduit à rechercher de nouvelles fonctions d'approximation. Pour la détermination de la susceptibilité perpendiculairement au plan du cycle benzénique nous avons utilisé des considérations de symétrie. Pour la détermination de la susceptibilité parallèlement au plan du cycle nous avons résolu directement sur ordinateur IBM 704 l'équation aux dérivées partielles définissant cette fonction après l'avoir transformée en équation différentielle à l'aide de quelques approximations. Le résultats sans être aussi satisfaisant que pour l'étude des composés à électrons σ et π localisés est toutefois le meilleur résultat obtenu jusqu'à présent

$$X_{zz} = -93{,}64.10^{-6} \qquad X_{xx} = X_{yy} = -47{,}74.10^{-6}$$

à comparer au résultat expérimental

$$X_{zz} = -93{,}1.10^{-6} \qquad X_{xx} = X_{yy} = -35{,}70.10^{-6}$$

L'expression de la susceptibilité magnétique d'un composé se présente sous la forme d'une somme de deux termes : le premier est diamagnétique, le second paramagnétique. Nous avons montré que pour des fonctions orbitales réelles, le terme paramagnétique est en valeur absolue inférieur au terme diamagnétique. Or, jusqu'à présent, les auteurs expliquaient l'existence du faible paramagnétisme indépendant de la température par la prépondérance du terme paramagnétique sur le diamagnétique. Après étude des travaux précédents, nous avons construit un appareil permettant de mesurer la susceptibilité des corps en fonction de la température avec une meilleure précision que les appareils existant déjà. Cette augmentation de sensibilité est surtout due au fait qu'on peut mesurer la susceptibilité magnétique depuis la température d'ébullition de l'azote liquide jusqu'à 1 000° sans avoir besoin de modifier l'orien-

tation ou la position de la pastille dans l'entrefer de l'électroaimant.

Nous avons vérifié l'invariance de la susceptibilité des composés à faible paramagnétisme en fonction de la température avec une précision supérieure à celle des auteurs précédents.

Certains auteurs avaient trouvé une variation de susceptibilité magnétique du bichromate de potassium en fonction de la température. Nous avons pu montrer que cette variation était due à la présence d'air. Nous avons mis en évidence l'influence du milieu ambiant sur les mesures de variations des susceptibilités en fonction de la température pour des substances très faiblement magnétiques.

Nous avons vérifié l'existence du faible paramagnétisme et vérifié son invariance en fonction de la température, mais nous ne pouvons malheureusement donner aucune explication de ce phénomène.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *L'Effet Faraday* »

VU ET APPROUVÉ :
Bordeaux, le 1961.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. BRUS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 1961.
Le Recteur de l'Académie
R. BABIN.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1961).